

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉMISSIONS DE GAZ À EFFET DE SERRE ET CYCLE DU CARBONE DE
RÉSERVOIRS HYDROÉLECTRIQUES DU MOYEN-NORD QUÉBÉCOIS

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
SEBASTIAN WEISSENBERGER

JANVIER 2007

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont en première ligne à mon directeur de thèse Marc Lucotte pour son support à beaucoup de niveaux et son encouragement constant au cours de cette entreprise pas toujours aisée qu'a été la présente thèse de doctorat.

Je voudrais également exprimer ma gratitude aux autres membres de mon comité de thèse, MM. Blanchet et Hillaire-Marcel ainsi que de mon jury de thèse, MM. Gélinas, Perdue et Peng pour leurs commentaires éclairants.

J'aimerais remercier tous mes collègues, et en particulier Stéphane Houel, Nicolas Soumis, René Canuel, Éric Duchemin, Serge Paquet, Pierre Ferland et Jérôme Marty dont l'aide dans la préparation et la réalisation des études de terrain et de la boratoire ainsi que dans l'élaboration des idées présentées dans la suite a été précieuse. Je voudrais également remercier Pierre Ferland pour son support logistique lors de la première année de terrain et pour son support moral lors des difficiles moments que nous y avons vécu. Aussi, une pensée très spéciale va à Martin Kainz.

Je tiens aussi à remercier les excellents assistants de terrain du projet gaz à effet de serre qui ont su rendre le travail non seulement plus aisé, mais aussi plus agréable: Roman Teisserenc, Jean-François Ouellet, Caroline Dufour, Caroline Chartrand, Jean Carreau, Annick Saint-Pierre.

Merci à Dolors Planas pour son aide dans le cadre du projet stratégique et pour ses bons conseils limnologiques.

Un grand merci à Sophie Tran pour son travail hors pair au laboratoire, son dévouement et sa bonne humeur.

Merci à Jesse Corbeil et ses collègues.

Finalement, un merci à ma mère, ma famille et mes amis, Johanne, Maryse, Marie, Delaine, Hugo, Frédérique, Sensei Frédéric, qui m'ont accompagné tout au long de ce cheminement.

Je dédie cette thèse à mon père Karl Heinz Weissenberger (1927-2001).

Diese Arbeit ist meinem Vater Heinz Weissenberger (1927-2001) gewidmet,
der das Ende dieser Arbeit hoffentlich von einer anderen Warte aus mit Stolz
verfolgt.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
RÉSUMÉ/SUMMARY	xi
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I	
THE CARBON CYCLE OF QUEBEC BOREAL RESERVOIRS INVESTIGATED BY ELEMENTAL COMPOSITIONS AND ISOTOPIC SIGNATURES	12
1.1 Acknowledgments	13
1.2 Résumé/Abstract	14
1.3 Introduction	15
1.4 Sampling sites and methods	17
1.5 Results	19
1.6 Discussion	24
1.7 Conclusion	33
1.8 References	35
CHAPITRE II	
TRANSFER AND ALTERATION OF TERRIGENEOUS ORGANIC MATTER BETWEEN SOILS AND AQUATIC SYSTEMS – LIGNIN BIOMARKERS IN LEACHATES FROM BOREAL FOREST SOILS	52
2.1 Acknowledgments	53
2.2 Résumé/Abstract	54
2.3 Introduction	55
2.4 Methods	56
2.5 Results	58

2.6 Discussion	60
2.7 Conclusion	68
2.8 References	69
CHAPITRE III	
TRANSPORT AND DEGRADATION OF TERRIGENEQUS ORGANIC MATTER AND GREENHOUSE GAS EMISSIONS IN BOREAL RESERVOIRS AND LAKES AS INDICATED BY LIGNIN BIOMARKERS	81
3.1 Acknowledgments	82
3.2 Résumé/Abstract	83
3.3 Introduction	84
3.4 Methods	86
3.5 Results	88
3.6 Discussion	92
3.7 Conclusion	101
3.8 References	102
CHAPITRE IV	
MODELING THE CARBON DYNAMICS OF THE LA GRANDE HYDROELECTRIC COMPLEX IN NORTHERN QUEBEC	120
4.1 Acknowledgments	121
4.2 Résumé/Abstract	122
4.3 Introduction	123
4.4 The model	124
4.5 Results	131
4.6 Discussion	135
4.7 Conclusion	141
4.8 References	142
CHAPITRE V	
DEVENIR DU CARBONE ORGANIQUE TERRIGÈNE DISSOUS ET PARTICULAIRE EXPORTÉ VERS L'OCÉAN - UNE REVUE DE LITTÉRATURE	163
5.1 Abstract/ Résumé	164
5.2 Introduction	167

5.3 Bilan du cycle global du carbone : L'océan est-il hétérotrophe ou autotrophe?	169
5.4 Transport fluvial de matière organique	173
5.5 Processus dans les deltas, estuaires et zones côtières	183
5.6 Matière organique terrigène dans les océans	191
5.7 Influence des activités anthropiques	197
5.8 Conclusion	200
5.9 Références	202
CONCLUSION GÉNÉRALE	222
APPENDICE I	228

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Map of the study region	41
1.2 Concentrations of C, N and P in all size fractions in the LA1 and RB reservoirs and lakes	42
1.3 Atomic C/N ratios for DOM and POM of LA1, RB and Cabonga reservoirs and lakes	43
1.4 Atomic C/P ratios for DOM and POM of LA1, RB and Cabonga reservoirs and lakes	44
1.5 $\delta^{13}\text{C}$ values for all size fractions of reservoirs and lakes	45
1.6 Bivariate fit of $\delta^{13}\text{C}$ of the $>210\ \mu\text{m}$ fraction by $\delta^{13}\text{C}$ of the $64\text{-}210\ \mu\text{m}$ fractions in the RB Reservoir and lakes	46
1.7 $\delta^{15}\text{N}$ values for dissolved and particulate OM of reservoirs and lakes	47
1.8 Bivariate fit of $\delta^{13}\text{C}$ by $\delta^{15}\text{N}$ for POM of LA1, RB and Cabonga reservoirs and lakes	48
2.1 S/V versus C/V ratios of soil, leachates and aquatic OM	73
2.2 3,5Bd/V versus P/(V+S) ratios of soil, leachate and water column OM	74
3.1 Location of study sites: a) general map, b) Laforge 1 region, c) Robert-Bourassa region, d) Cabonga region	107
3.2 Biomarker concentrations of the reservoirs and lakes groups separated into 3,5Bd, λ and P	111
3.3 Normalized biomarker concentrations for POM using a) 50 b) 25 and DOM using c) 63,8 and d) 58 for LA1 and Cabonga and 49 for RB as terrigenous and, for all, 10 as autochthonous C/N endmember values	112
3.4 Volumetric biomarker concentrations	114
3.5 Correlation of diffusive CO_2 fluxes of the RB reservoir and lakes with a) DOC, b) DOC_{terr} , c) λ_{vol} and d) λ_{norm}	115
4.1 Schematic representation of carbon species and fluxes/processes	147
4.2 Map of the study region	148
4.3 Bivariate fit of diffusive CO_2 emission fluxes of boreal reservoirs in Quebec by reservoir age using the data set from table 4.5	149
4.5 Degradation of SOC originating from the LA2 reservoir (flooded 1996) in the water column of all downstream reservoir over time	150
4.6 Comparison of flooded soil carbon release (erosion and degradation) and CO_2 emissions over time per unit area for the LA1 (a) and RB (b) reservoirs	151

4.7	Evolution of DOC_{terr} , SOC and POC_{terr} in the LA1 (a,b) and RB reservoirs (c,d) for high OC (a,c) and low OC (b,d) estimates with CO_2 emissions according to (1) regression equation vs. time, (2) same with asymptotic term replaced by measured values, (3) regression vs. DOC_{terr}	152
5.1	Bilans de masse de carbone océanique selon différents auteurs	210
5.2	Mécanismes de mélange océanique schématisé	211
5.3	Quantité de COT contre débit annuel (Schlesinger et Mellack, 1981)	212
5.4	Fluctuations saisonnières du pourcentages de carbohydrates et acides aminés dissous (DHCO, DAA) et particulaires (PCHO et PAA) dans le Gange, Bangladesh (Ittekkot <i>et al.</i> , 1985)	213
5.5	Cycle du carbone de la zone côtière de la mer du Nord au large de la Belgique (Wollast, 1983)	214
5.6	Déclin exponentiel de la teneur en COD d'origine terrigène des sédiments du plateau continental de Washington en fonction de la profondeur. D'après les données de Prahl <i>et al.</i> (1994)	215
A.1	Modèle du cycle du carbone, secteur carbone organique dissous (DOC) pour les réservoirs Caniapiscaw et LA2 (a), LA1 et LG4 (b), LG4 et LG3 (c) et RB et Eastmain (d)	229
A.2	Extrait du modèle du cycle du carbone, secteur carbone organique des sols (OC_{soil}) pour les réservoirs LA2 et LA1	233
A.3	Extrait du modèle du cycle du carbone, secteur carbone organique particulaire (POC) pour les réservoirs LA2 et LA1	237
A.4	Code source du modèle Stella utilisé dans le chapitre 4	235

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 DOC, POC and calculated (using equations 1 and 2) terrigenous and autochthonous fractions and organic carbon concentrations in the LA1, RB and Cabonga reservoirs and lakes	49
1.2 Correlation of organic matter indicators and biological parameters	50
1.3 Extrapolated food sources and terrigenous content of POM and the 64-210 μm fraction using equations (3) and (4) for fractionation and equation (5) for the terrigenous percentage of POM and the 64-210 μm fraction	51
2.1 Characteristics of soil cores used in leaching experiments and of leachates	75
2.2 Biomarker concentrations in soils, leachates and water columns from the LA1 catchment	76
2.3 Biomarker concentrations in soils, leachates and water columns from the RB catchment	77
2.4 Changes in biomarker concentrations from leachates to aquatic environments normalized to terrigenous aquatic OM using equation 1	78
2.5 Percentages of side chain oxidation from leachate DOM to water column DOM calculated via (Ad/Al) ratios using the method of Ertel and Hedges (1984)	79
2.6 Percentage losses of λ , S and V precursors estimated on the basis of the (Ad/Al) _v ratio using the empirical relation from Hedges et al. (1988)	80
3.1 OM characteristics of the zones of the LA1 and RB reservoirs and lakes subsets ..	117
3.2 Biomarker ratios for POM and DOM	118
3.3 Comparison of water column normalized biomarker concentrations with soil (for POM) and soil leachate (for DOM) biomarker concentrations	119
4.1 Physical characteristics of the reservoirs of the La Grande complex. Data from Hydro-Quebec (1992, 1998)	154
4.2 Total and terrigenous DOC and POC concentrations in the subsets of the LA1 and RB reservoirs and lakes	155
4.3 Calculated DOC inputs to the LG complex as percentage of drainage basin net primary production (NPP) using literature values for boreal forests	156
4.4 Organic carbon losses in LA1 and RB soils. Data from Houel <i>et al.</i> (submitted a)	157
4.5 Published diffusive CO ₂ emission fluxes from reservoirs in Quebec	158
4.6 Comparison of measured and calculated DOC _{terr} and POC _{terr} concentrations for the long-term behaviour (year 2028)	160

4.7	Carbon fluxes cumulated over 50 and 100 years (1978 to 2028 or 2078) with or in the absence of reservoirs	161
4.8	Net changes in carbon fluxes (sources – sinks, details in text) to the atmosphere with and without reservoirs	162
5.1	Hétérotrophie de l'océan. Données de Smith et Mackenzie (1987)	216
5.2	Recyclage des constituants de l'océan selon le modèle d'équilibre (données de Murray, 1992)	217
5.3	Estimations du transport de carbone organique vers l'océan	218
5.4	COD fluvial selon le type de végétation drainé (Spitzky et Leenheer, 1991)	219
5.5	Pertes de carbone organique par type de végétation (Schlesinger et Mellack, 1981)	220
5.6	Fraction de COP labile en fonction de la MPS (Ittekkot et Laane, 1991)	221

RÉSUMÉ

Cette thèse a pour but d'apporter une contribution à l'étude des émissions de gaz à effet de serre et du cycle du carbone de réservoirs hydroélectriques du moyen-nord québécois. La question centrale se posant à travers ce travail est la contribution de matière organique terrigène provenant des bassins versants aux émissions de gaz à effet de serre de ces réservoirs, ces dernières étant fréquemment attribuées exclusivement à la dégradation de matière organique dans les sols inondés. Un modèle du cycle du carbone vise à quantifier le cycle du carbone terrigène dans un large complexe hydroélectrique boréal et à faire la synthèse des connaissances obtenues par l'équipe de recherche au cours de dix années d'études. Les travaux de terrain ont été menés sur trois réservoirs boréaux au Québec (Laforge-1, Robert-Bourassa et Cabonga) d'âges différents ainsi que sur des lacs naturels dans leur bassin versant. Les méthodes géochimiques des rapports élémentaires C/N et C/P, des signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ et des biomarqueurs de la lignine ainsi que des mesures physico-chimiques ont été employées pour caractériser et quantifier les différentes fractions de taille de la matière organique de la colonne d'eau, incluant la matière organique dissoute, obtenue par osmose inverse, technique non disponible dans les études antérieures. À travers les concentrations et signatures géochimiques de la matière organique mesurée dans les réservoirs et les lacs, il a pu être démontré qu'une fraction de la matière organique terrigène suffisante pour expliquer les émissions de CO_2 de réservoirs passé les premières années d'inondation, est minéralisée dans les réservoirs. Comme résultat, les concentrations de matière organique terrigène dans les réservoirs est moindre que dans les lacs et son état de dégradation plus avancé. Par rapport à des lessivats de sols forestiers, la matière organique des lacs et réservoirs est de manière générale fortement dégradée. À l'aide des rapports élémentaires et des signatures isotopiques, des particularités des réservoirs, pouvant être associés à une résurgence trophique ainsi qu'à des différences morphologiques et hydrodynamiques, ont été mis en évidence, principalement dans le plus jeune des réservoirs. Le modèle du cycle du carbone englobant l'ensemble du complexe La Grande sur une durée de simulation allant de 50 à 100 ans permet d'établir un bilan cohérent des flux et concentrations de carbone organique. Ce modèle représente un outil pour évaluer les changements induits par la création de réservoirs sur les flux de carbone entre l'atmosphère et les continents et est ainsi utilisable comme outil dans la comptabilité du carbone reliée au volet de l'affectation et les changements d'affectation des terres d'inventaires nationaux.

Mots-clés : émissions de gaz à effet de serre, cycle du carbone, réservoirs hydroélectriques, matière organique, biomarqueurs de la lignine, modélisation.

SUMMARY

The aim of this thesis is to contribute to the study of greenhouse gas emissions and the carbon cycle of boreal reservoirs. The central question is the extent to which the degradation of terrigenous organic matter originating in the drainage basin contributes to greenhouse gas emissions from reservoirs. Those are frequently attributed exclusively to the degradation of organic matter in flooded soils. A carbon cycle model is devised in order to quantify terrigenous carbon fluxes in a large hydroelectric complex. This model builds on the knowledge and data acquired by our research team in the course of 10 years of investigation of boreal reservoirs. The field work for this thesis was conducted on three boreal reservoirs of different ages in Quebec (Laforge-1, Robert-Bourassa and Cabonga) and on natural lakes in their drainage basin. The analysis of elemental C/N and C/P ratios, of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotopic signatures and of lignin biomarkers completed by physico-chemical water-column measures was used in order to characterize and quantify all size fractions of aquatic organic matter. The use of reverse osmosis made it possible to sample the entirety of dissolved organic matter, unlike previous studies. Organic matter concentrations and geochemical signatures reveal that a fraction of terrigenous organic matter sufficient to account for measured CO_2 emissions is mineralized in the reservoirs. This results in lower concentrations of terrigenous organic matter and a higher degree of degradation in reservoirs than in lakes. Compared to freshly prepared forest soil leachates, both lake and reservoir organic matter appears highly degraded. Through the analysis of elemental ratios and isotopic signatures, differences between lakes and reservoirs, in particular for the youngest reservoirs, could be identified. Those differences are consistent with the trophic upsurge phenomenon characterizing young reservoirs, but can also arise from morphological and hydrodynamic features of the reservoirs. The carbon cycle model, spanning the entire La Grande hydroelectric complex for simulation periods between 50 and 100 years yields a coherent picture of terrigenous organic carbon fluxes and concentrations. This model can serve as a tool for the evaluation of the total change in continental-atmospheric carbon fluxes as a result of reservoir creation. Such a model can be used as an instrument in the assessment of carbon sources and sinks pertaining to land-use and land-use change in the context of national carbon accounting.

Keywords: greenhouse gas emissions, hydroelectric reservoirs, organic matter, lignin biomarkers, carbon cycle modeling.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La maîtrise de l'eau est depuis longtemps un des signes d'une civilisation avancée. L'histoire de la construction de barrages commence dès l'époque sumérienne et des autres civilisations de la Mésopotamie, premières hautes cultures de l'histoire et premiers bâtisseurs de villes, au quatrième millénaire avant notre ère (Bretschneider, 1999; Kinder et Hilgemann, 1964). Les constructions hydrauliques des Khmers entre les 10^e et 13^e siècles constituent un chef d'œuvre d'ingénierie (Jacques, 1997). Le grand Baray (réservoir muré des quatre cotés) occidental d'Angkor Vat mesure 8 km sur 2.15 km et, avec une profondeur de 12 m, peut stocker 200 milliards de litres d'eau (0.2 km³) d'eau. Il nécessita environ 20 millions de mètres cube de terre, soit à peine moins que l'imposant barrage de La Grande-2 qui renferme 23 millions de mètres cubes de matériaux (Hydro-Québec, 2005). Les Romains peuvent figurer comme les précurseurs des grands aménagements hydrauliques. En l'an 193, l'empereur Septime Sévère fit réaménager la ville de Lepcis Magna, en Afrique, en détournant le fleuve Cinyps (Picard, 1964). L'estuaire fut transformé en bassin portuaire et le lit de la rivière en avenue. Le fleuve a depuis repris son cours et enseveli cette ville sous des couches sédimentaires.

La transformation de l'énergie cinétique d'eau coulante en énergie peut aussi être ramenée à cette époque. Les moulins à eau ont été utilisés depuis l'antiquité à l'exemple du

moulin de Barbegal, plus bel exemple préservé d'un moulin à eau romain, consistant en un arrangement de deux rangées de huit roues dégageant une puissance cumulée d'environ 32 kW (Hodge, 1999). L'usage de moulins à eaux était largement répandu au moyen-âge en Europe. Le Domesday Book de Guillaume le Conquérant de 1085 recense 5 624 installations en Angleterre (Hodge, 1999).

L'hydroélectricité a été le premier moyen de production d'électricité à grande échelle et occupe ainsi une place prépondérante dans l'électrification et la transformation des sociétés occidentales vers des sociétés basées sur l'énergie. La première installation hydroélectrique vit le jour en 1880 au Northumberland, dans le nord de l'Angleterre (VSE, 2005). En Amérique du nord, la force de l'eau a pour la première fois été transformée en électricité en 1882 à Appleton, Virginia (USDE, 2005). Le Canada a toujours été aux avant-postes de l'utilisation de l'énergie hydroélectrique. Dès 1882, la centrale des chutes de la Chaudière alimente une scierie à Ottawa. En 1885, Ottawa devient la première ville nord-américaine éclairée à l'électricité. En 1903, Montréal est alimenté en électricité par la centrale de Shawinigan Falls, distante de 137 km, ce qui est rendu possible par la transformation de l'électricité en voltage élevé, technologie utilisée depuis 1897 (NR Can, 2005). En 1925, la centrale de Chippawa sur la rivière Niagara est la plus puissante au monde (Hydro One, 2005). En plus de l'électrification des maisons et lieux publics, l'hydroélectricité a profondément bouleversé la structure agricole des paysages des pays industrialisés. L'énergie fournie par le harnachement de rivières en Norvège à partir de 1905 a permis la production à grande échelle de fertilisants inorganiques à base d'azote, amorçant ainsi une révolution agricole. La compagnie Yara, issue de Norsk, fondé par les pionniers de l'hydroélectricité Kristian Birkeland, Sam Eyde et Marcus Wallenberg, reste d'ailleurs le plus important producteur mondial de fertilisants (Yara, 2005).

Dès ces débuts et jusqu'à ce jour, les impressionnantes réalisations hydroélectriques frappent l'imagination et sont synonymes de développement et de prouesses technologiques, à l'image des barrages d'Aswan, de l'architecture à voutes multiples en contreforts de Manic-5, du gigantesque barrage Grand Coulee et bien d'autres. Même Martin Heidegger, un des grands philosophes du XIXe siècle ne pouvait se soustraire à la fascination – dans son cas ambivalente – des projets hydroélectriques :

"The German philosopher Martin Heidegger once described hydroelectric projects as the very essence of modernity, the perfect symbol of humanity's conquest of nature whereby primordial and awesome waterfalls are harnessed for technological ends"

Hydro Power and Canadian History, By Jeet Heer. *National Post* (August 12, 2004)

Le développement hydroélectrique à grande échelle, comme pratiqué par l'Égypte, le Brésil, la Chine ou l'Inde, est aussi un symbole politique pour ces pays de transition de l'entrée en force dans le monde industrialisé et dans une économie et un mode de société basé sur l'abondance d'énergie. Il est aussi leur affirmation que leur capacité technologique à construire de tels ouvrages peut égaler celle des pays industrialisés. Dans certains cas, le développement hydroélectrique est aussi un signe de démesure. Ainsi, les gigantesques chantiers de l'Union Soviétique de l'ère stalinienne pour la construction des grands réservoirs comme Rybinskoïe coûtèrent la vie à des milliers de prisonniers politiques et prisonniers de guerre des goulags en plus d'inonder des centaines de villes et villages (Pensala, 2000).

Les pharaoniques projets hydroélectriques connaissent aussi leurs critiques (Rosenberg *et al.*, 1997; Goldsmith et Hildyard, 1984). Dans beaucoup de cas, des populations locales ont été déplacées sans compensation adéquates pour faire place à des réservoirs. Dans les pays tropicaux se posent des problèmes de qualité de l'eau, de plante envahissantes et de maladies liés à des insectes porteurs. Dans les climats chauds, la perte d'eau par évaporation est un enjeu. La rétention de matières solides en suspension et de nutriments derrière les grands barrages comme celui d'Assouan peuvent aussi causer de l'érosion et réduire la productivité aquatique en aval. Max Horkheimer, un des principaux philosophes de l'école de Francfort, voit dans les barrages un symbole pour la volonté de domination et d'objectification tant de la nature que de l'humain dans les sociétés modernes (Horkheimer, 1985). Il fait ainsi écho à Heidegger qui regrette la subjugation de la nature à des fins technologiques, qui prive cette nature d'autres significations et interprétations possibles (Heidegger, 1977).

Nonobstant ces réserves, la capacité hydroélectrique mondiale ne cesse d'augmenter, bien que sa part dans la production d'électricité ait diminué au profit des énergies fossiles. Avec la préoccupation vis-à-vis des changements climatiques et l'entrée en vigueur du Protocole de Kyoto, les énergies autres que les énergies fossiles devraient augmenter leur part de marché si des réglementations et incitatifs gouvernementaux visent à réduire les émissions de gaz à effet de serre. La raréfaction et en conséquence, l'augmentation des coûts des combustibles fossiles contribuent à rendre les énergies alternatives comme l'éolien, le solaire, l'hydroélectricité et d'autres, plus compétitives. Ces énergies nécessitent des investissements importants à l'installation (cependant pas plus que les énergies fossiles), mais en revanche, ne sont plus sujettes aux fluctuations des prix des différents combustibles. Par contre, ce risque financier est remplacé par la dépendance de conditions naturelles tel l'ensoleillement, le régime des vents ou le régime hydraulique, qui nécessite une planification et une flexibilité appropriée.

Dans la foulée des préoccupations grandissantes sur les émissions anthropiques de gaz à effet de serre et les changements climatiques provoquées par celles-ci, les émissions de trois gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O) par les réservoirs hydroélectriques sont devenu un sujet d'étude et un enjeu de politique énergétique grandissant. La reconnaissance de l'existence de ces émissions est relativement récente, les premières études sur ce sujet datant d'un peu plus de dix ans (Duchemin *et al.*, 1995; Fearnside, 1995; Hellsten *et al.*, 1996; Kelly *et al.*, 1994, 1997; Rudd *et al.*, 1993). Des mesures à ce jour principalement pour des réservoirs boréaux (Duchemin, 2000; Duchemin *et al.*, 1995; Hellsten *et al.*, 1996; Huttunen *et al.*, 2002; Kelly *et al.*, 1994, 1997; Schellhase *et al.*, 1997; Soumis *et al.*, sous presse; Tremblay *et al.*, 2004, 2005) et tropicaux (Delmas *et al.*, 2001; Duchemin *et al.*, 2002; Galy-Lacaux *et al.*, 1997; Keller and Stallard, 1994; Matvienko *et al.*, 2002; Tavares *et al.*, 2002) ainsi qu'en moindre nombre pour des réservoirs tempérés (Kelly et Rudd, dans St. Louis *et al.*, 2000; Soumis *et al.*, 2004). Les réservoirs ne sont pas les seuls milieux aquatiques émettant du CO_2 puisque des lacs et cours d'eaux naturels (Cole *et al.*, 1994; Kling *et al.*, 1991) et des estuaires marins (Frankignoulle *et al.*, 1998) émettent également du CO_2 . Il ne faut pas non plus oublier les rizières en terrasses qui façonnent le paysage de l'Indonésie, du Viêt-Nam ou des Philippines depuis des millénaires et qui couvrent une surface de 1 300 000 km^2 dans le monde (Finlayson et Davidson, 1999), comparable à celle des lacs naturels ou

des réservoirs d'environ 1 500 000 km² (St.Louis *et al.*, 2000). Une des questions ouvertes qui sera abordée dans cette thèse porte sur la différence des processus menant à la production de CO₂ dans les différents milieux d'eau continentales.

La thèse présentée ici s'insère dans la continuité d'un projet d'étude de longue date mené d'abord sous la houlette de la Chaire de recherche en environnement Hydro-Québec-CRSNG-UQÀM par l'équipe de Marc Lucotte, et dans une deuxième phase dans le cadre d'un projet stratégique CRSNG impliquant les équipes de Marc Lucotte, Dolors Planas et Jean-Pierre Blanchet à l'UQÀM ainsi qu'Hydro-Québec. Au cours de cette recherche, l'importance de considérer le cycle du carbone en son ensemble, et non seulement les émissions de CO₂ et CH₄ mesurées en relation avec la dégradation de matière organique dans les sols inondés est ressortie fortement, grâce aux travaux de Duchemin (2000) et Houel (2003). Notamment, un rôle important de la matière organique allochtone des bassins versants dans la production de gaz à effet de serre dans les réservoirs hydroélectriques a été proposé (Duchemin *et al.*, 1996; Weissenberger *et al.*, 1999).

Le but de l'étude présentée ici était double. Le premier objectif était d'évaluer la contribution de matière organique allochtone des bassins versants aux émissions de gaz à effet de serre. Cet objectif devait être atteint grâce à l'analyse par des méthodes géochimiques de matière organique récoltée dans trois réservoirs boréaux du Québec, représentatifs d'un jeune, d'un moyen et d'un vieux réservoir ainsi que dans des lacs naturels proches de ces réservoirs. Cet objectif devrait permettre d'évaluer quelle partie des émissions est imputable à la dégradation de matière organique dans les sols inondés et laquelle est due à la dégradation de matière organique allochtone en provenance des bassins versants. Le deuxième objectif était d'établir un modèle du cycle du carbone du complexe hydroélectrique La Grande, incluant les contributions des bassins versants et des sols inondés et s'étendant sur tout le bassin versant du complexe et sur toute sa durée de vie. Ce modèle permettra premièrement de synthétiser les résultats obtenus dans toutes les études effectuées sur ce complexe par notre équipe (Duchemin 2000; Houel, 2003; Soumis, 2005 ainsi que les études empiriques de cette thèse) et ainsi de faire le bilan de la compréhension du cycle du carbone. Il permettra deuxièmement d'évaluer les changements apportés aux différents flux de transfert de

carbone, ce qui permettra d'estimer l'impact total du complexe La Grande sur le cycle du carbone et l'impact climatique d'un tel complexe de réservoirs.

Les études de terrain pour cette thèse ont été menées principalement au complexe La Grande. La décision de construire ce complexe hydroélectrique parmi les plus vastes au monde a été prise en 1971 (Hydro-Québec, 1998). Le premier réservoir a été inondé en 1978 et le dernier en 1996. Huit réservoirs forment le complexe, qui comprend 8 centrales hydroélectriques avec 65 turbines, 350 digues d'une longueur totale de 160 km et 32 000 km de lignes électriques ancrées à 5 834 pilonnes sur 2 639 km. Il produit la moitié de l'électricité produite au Québec. Sa puissance installée est de 15 234 MW. Les fleuves Caniapiscou et Eastmain ainsi que la rivière Opinaca ont été partiellement détournés pour alimenter les turbines du complexe. Le réservoir de tête, le Réservoir Caniapiscou, est le plus grand plan d'eau douce au Québec. L'agrandissement du complexe se poursuit avec le détournement projeté de la rivière Rupert et l'ajout de la centrale Eastmain. D'autres plans relatifs au complexe La Grande, dont le détournement de la Grande Rivière Baleine, ont été abandonnés. En plus des réservoirs du complexe La Grande, le réservoir Cabonga a été échantillonné. Ce réservoir situé dans le Parc de la Veyrendrie sur une ligne de partage des eaux a été créé en 1927 pour permettre la flottaison de bois. Il ne produit pas d'électricité, mais contribue à régir les débits pour des centrales situées en aval sur la rivière des Outaouais.

La thèse développée dans la suite comporte cinq chapitres. Le premier chapitre vise à caractériser la matière organique des milieux aquatiques étudiés à l'aide d'outils géochimiques éprouvés. À cette fin, les rapports élémentaires C/N et C/P et les signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ ont été employés. Ce chapitre permettra de mettre en évidence des différences entre les concentrations et la nature de la matière organique dans les réservoirs et les lacs naturels et d'obtenir une image générale du statut et des liens trophiques prévalent dans les réservoirs de différents âges. Dans les deuxième et troisième chapitres, les biomarqueurs de la lignine sont utilisés comme outils d'analyse de la matière organique. Cette technique assez récente est appliquée plus souvent aux sols qu'à la colonne d'eau. Elle est utilisée ici pour caractériser et quantifier spécifiquement la matière organique terrigène. Le deuxième chapitre est le résultat d'études de lessivages de sols naturels entreprises afin

d'obtenir des enseignements sur les concentrations et rapports de biomarqueurs de lessivats de sols fraîchement préparés, qui correspondent à la matière organique entrant dans le système hydrique. Cette étude est un prérequis pour l'interprétation des concentrations et rapports de biomarqueurs dans la colonne d'eau qui est présentée dans le troisième chapitre. Dans le troisième chapitre, la dégradation de matière organique terrigène sera évaluée aussi bien qualitativement que quantitativement à l'aide des biomarqueurs de la lignine ainsi que des concentrations de matière organique et des rapports élémentaires C/N. Cette évaluation se fera par le biais d'une comparaison des réservoirs étudiés et de lacs naturels dans leurs bassins versants ainsi que d'une analyse des transects des trois réservoirs à l'étude. En outre, afin de mieux comprendre le lien entre la qualité et quantité de matière organique terrigène et les mécanismes de dégradation, les indicateurs de matière organique seront mis en rapport avec les émissions de CO₂ mesurés aux mêmes sites. Dans le quatrième chapitre, les données des chapitres précédents sur les entrées et la dégradation de matière organique terrigène dans les réservoirs ainsi que les connaissances obtenues par de précédents travaux de notre équipe sur la dégradation de matière organique dans les sols inondés et sur les émissions de gaz à effet de serre dans les réservoirs de la Baie James seront mis ensemble afin d'élaborer un modèle semi-empirique du cycle du carbone. Ce modèle répond à un double objectif, premièrement d'effectuer une synthèse des connaissances et vérifier la concordance des données et hypothèses sur le cycle du carbone et deuxièmement, d'évaluer les changements totaux des flux de carbone entre les milieux aquatiques continentaux et l'atmosphère résultant de la construction d'un large complexe hydroélectrique comme celui de la Baie James. Le cinquième chapitre aborde par le biais d'une synthèse bibliographique le sujet du devenir du carbone organique terrigène transporté vers l'océan par les eaux continentales. Ce sujet se situe en aval de l'objet d'étude et des limites du modèle, mais ses implications pour l'interprétation des résultats expérimentaux et ceux du modèle par rapport à l'impact des réservoirs sur le cycle du carbone est important.

Les principes dégagés lors de cette étude ne s'appliquent pas exclusivement à des réservoirs hydroélectriques. Ils sont valables pour tous les usages de réservoirs et peuvent être utilisés de manière plus générale pour tous les changements apportés au réseau hydrographique. La régularisation et la retenue d'une partie des eaux de ruissellement provoquent aujourd'hui un vieillissement d'eaux continentales d'un mois et un accroissement

du volume d'eau de ruissellement de 700% (Vörösmarty *et al.*, 1997). Le nombre de barrages de plus de 15 m dans le monde est estimé à 36 000 (Vörösmarty *et al.*, 1997), bien que ce chiffre soit approximatif (St.Louis *et al.*, 2000). La superficie globale de réservoirs serait du même ordre que celle des lacs naturels, soit 1.5 millions de kilomètres carrés (St.Louis *et al.*, 2000). Il semble ainsi important, à une époque à laquelle la comptabilité de carbone figure parmi les plus grands enjeux non seulement scientifique, mais également environnemental, politique et économique, de s'intéresser plus en profondeur aux effets de la création de réservoirs et d'autres changements au régime hydrologique naturel sur le cycle du carbone.

Références

- Bretschneider, J. 1999. «Nabada, relais des caravanes en haute Mésopotamie». *Pour la Science*, **Dossier Hors Série**, Octobre 1999, 10-18.
- Cole, J. J., N. F. Caraco, G. W. Kling et T. K. Kratz. 1994. «Carbon dioxide supersaturation in the surface of lakes». *Science* **265**, 1568-1570.
- Delmas, R., C. Galy-Lacaux et S. Richard. 2001. «Emissions of greenhouse gases from the tropical hydroelectric reservoir of Petit-Saut (French Guiana) compared with emissions from thermal alternatives». *Global Biogeochem. Cycles* **15**, 993-1003.
- Duchemin, É. 2000. «Hydroélectricité et gaz à effet de serre : évaluation des émissions et identification de processus biogéochimiques de production». Thèse de Doctorat, Université du Québec à Montréal, 310 p.
- Duchemin, É., M. Lucotte, R. Canuel et A. Chamberland. 1995. «Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region». *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 529-540.
- Duchemin, É., R. Canuel et M. Lucotte. 1996. «Source of organic matter responsible for greenhouse gas emissions from hydroelectric complexes of the boreal region». In *Proceedings of the fourth International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface* (July 22-28, Ilkley, University of Leeds, England).
- Duchemin, É., M. Lucotte, R. Canuel, A. G. Queiroz, D. C. Almeida, H. C. Pereira et J. Dezincourt. 2002. «Comparison of greenhouse gas emissions from an old tropical reservoir with those from other reservoirs worldwide». *Verh. Int. Ver. Limn.* **27**, 1391-1395.
- Fearnside, P. M. 1995. «Hydroelectric dams in the Brazilian Amazon as sources of greenhouse gases». *Environ. Conserv.* **22**, 7-19.
- Finlayson, C. M. et N. C. Davidson. 1999. «Étude mondiale des ressources en zones humides et des priorités d'inventaire pour les zones humides». In *L'homme et les zones*

- humides: un lien vital*. 7^e Session de la Conférence des Parties contractantes à la Convention sur les zones humides (San José, Costa Rica, 10-18 mai 1999).
- Frankignoulle, M., G. Abril, A. Borges, I. Bourge, C. Canon, B. Delille, E. Libert et J. M. Theate. 1998. «Carbon dioxide emission from European estuaries». *Science* **282**, 434-436.
- Galy-Lacaux, C., R. Delma, C. Jambert, J.-F. Dumestre, L. Labroue, S. Richard et S. Gosse. 1997. «Gaseous emissions and oxygen consumption in hydroelectric dams: A case study in French Guyana». *Global Biogeochem. Cycles* **11**, 471-483.
- Goldsmith, E. et N. Hildyard. 1984. «The social and environmental effects of large dams». Camelford: Wadebridge Ecological Centre, San Francisco: Sierra Club. 404 p.
- Heidegger, M. 1977. «The Question Concerning Technology». In *Martin Heidegger: Basic Writings*, D. F. Krell, ed., New York: Harper & Row.
- Hellsten, S. K., P. Martikainen, T. Väisänen, A. Niskanen, J. Huttunen, M. Heiskanen et O. Nenonen. 1996. «Measured greenhouse gas emissions from two hydropower reservoirs in northern Finland». In *Report of IAEA Advisory Group Meeting, Montréal*; Väisänen, T., P. Martikainen, S. K. Hellsten, A. Niskanen, J. Huttunen, M. Heiskanen, et O. Nenonen. «Importance of greenhouse gas emissions from Finnish hydropower production compared to other sources of electricity». *ibid*.
- Hodge, T. 1999. «Barbegal, le Moulin d'Arles». *Pour la Science, Dossier Hors Série, Octobre 1999*, 96-100.
- Horkheimer, M. 1985. «Critique of instrumental reason». New York: Continuum. 163 p.
- Houel, S. 2003. «Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux». Thèse de Doctorat, Université du Québec à Montréal, 121 p.
- Huttunen, J. T., T. S. Väisänen, S. K. Hellsten, M. Heikkinen, H. Nykänen, H. Jungner, A. Niskanen, M. O. Virtanen, O. V. Lindqvist, O. S. Nenonen et P. J. Martikainen. 2002. «Fluxes of CH₄, CO₂ and N₂O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland». *Global Biogeochem. Cycles* **16**, doi 10.1029/2000GB001316.
- Hydro One. 2005. «About Hydro One : historical timeline». www.hydroone.com.
- Hydro-Québec. 1998. «Le complexe La Grande». Montréal : Hydro-Québec.
- Hydro-Québec. 2005. «Visite virtuelle: l'aménagement Robert-Bourassa (La Grande-2)». www.hydroquebec.com.
- Institut du Monde Arabe (IMA). 1997. «Yémen, au pays de la reine de Saba». Paris : Flammarion, IMA. 240 p.
- Jacques, C. 1997. «Angkor et la maîtrise de l'eau». *Science et Vie* **201**, 6-14.
- Keller, M. et R. F. Stallard. 1994. «Methane emissions by bubbling from Gatun Lake, Panama». *J. Geophys. Res.* **99**, 8307-8319.

- Kelly, C. A., J. W. M. Rudd, V. L. St. Louis et T. R. Moore. 1994. «Turning attention to reservoir surfaces as neglected area in greenhouse study». *Eos. Trans. AGU* **75**, 332-333.
- Kelly, C. A., J. W. M. Rudd, R. A. Bodaly, N. P. Roulet, V. L. St. Louis, A. Heyes, T. R. Moore, F. Schiff, R. Aravena, K. J. Scott, B. Dyck, R. Harris, B. Warner et G. Edwards. 1997. «Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir». *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1334-44.
- Kinder, H. et W. Hilgemann. 1964. «dtv-Atlas zur Geschichte, Band 1». München: Deutscher Taschenbuch Verlag, 287 p.
- Kling, G. W., G. W. Kipphut et M. C. Miller. 1991. «Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets». *Science* **251**, 298-301.
- Matvienko, B., E. Sikar, L. Pinguelli Rosa, M. A. Dos Santos, R. De Filippo et A. C. P. Cimleris. 2002. «Gas release from a reservoir in the filling stage». *Verh. Int. Ver. Limn.* **27**, 1415-1419.
- Natural Resources Canada (NR Can). 2005. www.canren.gc.ca.
- Pensala, M. 2000. «Eclipse of the Soul (Sielunpimennys)». Kanavakatu: The Finnish Film foundation.
- Picard, G. 1964. «Architecture universelle: Empire Romain». Office du Livre, 192 p.
- Rosenberg, D.M., F. Berkes, R.A. Bodaly, R.E. Hecky, C.A. Kelly et J.W.M. Rudd. 1997. «Large-scale impacts of hydroelectric development». *Environ. Rev.* **5**, 27-54.
- Rudd, J. W. M., R. Harris, C. A. Kelly et R. E. Hecky. 1993. «Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases?». *Ambio* **22**, 246-248.
- Schellhase, H. U., E. A. MacIsaac et H. Smith. 1997. «Carbon budget estimates for reservoirs on the Columbia River in British Columbia». *The Environmental Professional* **19**, 48-57.
- Soumis, N. 2005. «Études sur les réservoirs hydroélectriques : émissions de gaz à effet de serre, aspects méthodologiques et processus photochimiques». Thèse de Doctorat, Université du Québec à Montréal.
- Soumis, N., É. Duchemin, R. Canuel et M. Lucotte. 2004. «Greenhouse gas emissions from reservoirs in the western United States». *Global Biogeochem. Cycles* **18**, doi :10.1029/2003GB002197.
- Soumis, N., M. Lucotte, C. Larose, F. Veillette et R. Canuel. Sous presse. «Photomineralization in a boreal hydroelectric reservoir: A comparison with natural aquatic ecosystems». *Biogeochem.*
- St. Louis, V. L., C. A. Kelly, É. Duchemin, J. W. M. Rudd et D. M. Rosenberg. 2000. «Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: a global estimate». *BioScience* **50**, 766-775.

- Tavares de Lima, I. B., E. M. L. M. Novo, M. V. R. Ballester et J. P. Ometto. 2002. «Role of the macrophyte community in CH₄ production and emissions in the tropical reservoir of Tucuruí, Para State, Brazil». *Ver. Int. Ver. Limn.* **27**, 1437-1441.
- Tremblay, A., M. Lambert et L. Gagnon. 2004. «Do hydroelectric reservoirs emit greenhouse gases? ». *Env. Management* **33**, S509-S517.
- Tremblay, A., J. Therrien, B. Hamlin, E. Wichmann et L. J. LeDrew. 2005. «GHG emissions from boreal reservoirs and natural aquatic ecosystems». In *Greenhouse Gas Emissions - Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm et M. Garneau, editors, p. 209 – 231. Springer Academic.
- US Department of Energy (USDE). 2005. www.eere.energy.gov.
- Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen (VSE). 2005. www.poweron.ch.
- Vörösmarty, C. J., K. P. Sharma, B. M. Fekete, A. H. Copeland, J. Holden, J. Marble et J. A. Lough. 1997. «The storage and aging of continental runoff in large reservoir systems of the world». *Ambio* **26**, 210-219.
- Weissenberger, S., É. Duchemin, S. Houel, R. Canuel et M. Lucotte. 1998. «Greenhouse gas emissions and carbon cycle in boreal reservoirs». In *Proceedings of the International Conference on Greenhouse Gas Emissions from Dams and Lakes* (December 1998, Rio de Janeiro).
- Yara. 2005. Yara Centennial Press kit. www.yara.com.

CHAPITRE I

THE CARBON CYCLE OF QUEBEC BOREAL RESERVOIRS INVESTIGATED BY ELEMENTAL COMPOSITIONS AND ISOTOPIC SIGNATURES.

S. Weissenberger*, M. Lucotte, R. Canuel

Institut des Sciences de l'Environnement
Université du Québec à Montréal
C.P. 8888, Succursale Centre-Ville
H3C 3P1 Montréal, Qc
Canada

* corresponding author

To be submitted for publication in Limnology and Oceanography

1.1 Acknowledgments

This research was in part funded by a CRSNG/HQ/UQÀM strategic research fund. The authors wish to acknowledge the financial support of S. Weissenberger by the GEOTOP, the Fondation de l'UQAM and the Institut des Sciences de l'Environnement. The authors wish to thank Mike Perdue and RealSoft for advice using the portable reverse osmosis system.

Chlorophyll-a concentrations, areal gross production and respiration were made available by Dolors Planas and Serge Paquet.

Bacterial abundances and production were made available by Rémy Tadonleke.

1.2 Résumé

Dans le contexte de la recherche sur les émissions de gaz à effet de serre et le cycle du carbone de réservoirs boréaux, trois indicateurs géochimiques (composition élémentaire, signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) ont été analysés sur de la matière organique dissoute et particulaire de trois réservoirs boréaux du Québec d'âges différents, Laforge-1 (7 ans d'inondation), Robert-Bourassa (25 ans) et Cabonga (70 ans), ainsi que de lacs naturels situés dans les mêmes bassins versants. Pour les deux plus jeunes réservoirs, la matière organique des réservoirs se différencie de celle des lacs naturels par des rapports C/N et C/P plus bas et des signatures $\delta^{13}\text{C}$ plus basses et $\delta^{15}\text{N}$ plus élevées. Ces différences peuvent être expliquées par un rapport de matière organique autochtone à allochtone plus élevé dans les réservoirs en comparaison aux lacs. Deux facteurs contribuent à cette différence dans les proportions relatives de matière organique autochtone et allochtone. L'un est la dégradation de matière organique allochtone le long de la cascade de réservoirs qui résulte en de plus faibles concentrations de matière organique allochtone, dans les réservoirs. Le degré de dégradation et minéralisation de la matière organique allochtone est proportionnel au temps de séjour cumulé et à la superficie des plans d'eau. L'autre est l'importante productivité biologique commune aux jeunes réservoirs et observée ici dans le réservoir Laforge-1 et qui résulte en des concentrations de matière organique autochtone plus élevée. La comparaison des rapports N/P et les signatures $\delta^{15}\text{N}$ de la fraction particulaire ainsi que les corrélations entre les signatures élémentaires et les paramètres d'activité biologique de réservoirs de 7, 25 et 70 ans suggèrent que des changements qualitatifs dans la structure trophique s'effectuent au cours du temps dans les réservoirs et que ceux-ci évoluent vers un statut trophique proche d'un lac. Une caractéristique inaltérable des réservoirs est la dégradation accrue de matière organique allochtone puisqu'elle résulte de l'augmentation de la superficie et du temps de séjour.

1.2 Abstract

In the context of research on greenhouse gas emissions and carbon cycle in boreal reservoirs, geochemical indicators (elemental composition, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotopic signatures) were analyzed on dissolved and particulate organic matter (OM) of three Quebec boreal reservoirs of different ages (Laforge-1, 7 years; Robert-Bourassa, 25 years and Cabonga, 70 years since flooding) and sets of lakes from the same watershed. Most indicators show a marked difference between reservoir and lake OM for the two younger reservoirs, characterized by lower C/N and C/P ratios, lower $\delta^{13}\text{C}$ and higher $\delta^{15}\text{N}$ values, all of which are consistent with a higher percentage of autochthonous OM in the reservoir OM pool. This difference mostly stems from lower concentrations of terrigenous OM, which can be attributed to its degradation along the reservoir cascade. In the younger reservoir, stronger biological activity leads to higher concentrations of autochthonous OM matter and contributes to this trend. N/P ratios, $\delta^{15}\text{N}$ signatures of the particulate fractions and correlations of elemental signatures with biological parameters indicate that qualitative changes within the food web structure may occur over times in reservoirs. The lake-reservoir differences stemming from the trophic upsurge period of a reservoir will likely subside after 7 to 20 years, but the differences resulting from the larger extent of degradation and mineralization of terrigenous OM in the reservoir will persist, since they can be predominantly attributed to higher surface areas and longer water residence times.

1.3 Introduction

The present study was conducted in the context of a research project on greenhouse gas emissions (GHG) from boreal reservoirs in three Quebec reservoirs of different age (Laforge-1 (LA1): 7 years, Robert-Bourassa (RB): 25 years and Cabonga: 70 years). GHG emissions for those reservoirs have been extensively measured (Duchemin, 2000; Tremblay *et al.*, 2005). They were highest in the LA1 Reservoir and similar in the Cabonga and RB reservoirs. It is difficult to establish general conclusions from such emission data since climatic variability such as temperature changes can introduce considerable inter-annual and inter-site variability. GHG emissions have been measured in several boreal reservoirs (Kelly *et al.*, 1994; Duchemin, 2000; Duchemin *et al.*, 1995, 2002; Hellsten *et al.*, 1996; St. Louis *et al.*, 2000; Tremblay *et al.*, 2005) over the last decade. The carbon source responsible for those emissions has been debated for some times. Organic matter in flooded soils (Fearnside, 1995; Kelly *et al.*, 1997) and transient organic carbon (Duchemin *et al.*, 1996; Weissenberger *et al.*, 1998) are possible sources. Recent experimental work (Houel *et al.*, submitted) and carbon budget considerations (Duchemin *et al.*, 1996; Weissenberger *et al.*, 1998) demonstrate that degradation of organic matter in flooded soils alone can not account for observed GHG emissions. As in a large number of lakes supersaturated in CO₂ and (Kling *et al.*, 1991; Cole *et al.*, 1994), the degradation of transient allochthonous organic matter seems to be an important process in reservoirs, which is especially true for unproductive nutrient-poor lakes whose production to respiration ratios are particularly small (del Giorgio and Peters, 1994; del Giorgio *et al.*, 1997). This raises the question whether a decrease of GHG emissions from reservoirs over time can be expected as a general rule and whether emissions from old reservoirs are always comparable in magnitude to those of lakes, as in a recent study of boreal Canadian reservoirs (Tremblay *et al.*, 2005). For example, GHG emissions of the 70 years old Cabonga Reservoir were found to be comparable to those of younger reservoirs in Quebec (Duchemin *et al.*, 2002).

According to the theory of trophic upsurge (Ostrofsky, 1978; Grimard and Jones, 1982), a release of nutrients (mainly phosphorus) and organic carbon from flooded soils leads to an increase in productivity in the first years following flooding. This has been observed in several temperate (Straskraba, 1998; Strakrbova *et al.*, 1998) and boreal (Schetagne, 1992;

Montgomery *et al.*, 2000; Thérien, 1990) reservoirs. The biological activity manifests itself through higher primary production, Chlorophyll concentrations and planktonic biomass (Strakraba *et al.*, 1998; Paterson *et al.*, 1997; Schetagne, 1992; Duchemin, 2000) and by an elevated bacterial activity, mostly heterotrophic (Paterson *et al.*, 1997; Uhlmann, 1998; Straskraba, 1998; Strakraba *et al.*, 1998; Duchemin, 2000; Richardot *et al.*, 2000). In Finnish reservoirs, higher dissolved organic carbon (DOC), iron, phosphorus and nitrogen concentrations than in lakes as well as qualitative differences in dissolved organic matter (DOM) (predominance of higher molecular weight components and different absorption and fluorescence spectra) were found (Kortelainen *et al.*, 1986). In the reservoirs under study, an increase in phosphorus levels and biomass has been observed in the years following flooding (Schetagne, 1992). Significant differences in $\delta^{13}\text{C}$ isotopic signatures in the RB Reservoir (Grimard, 1996; Plourde *et al.*, 1997; Montgomery, 2000), Chlorophyll a and bacterial concentrations and bacterial activity have been observed (Duchemin, 2000). The long-term aging of reservoirs is however a still debated topic (Kortelainen *et al.*, 1986). Some authors (Grimard and Jones, 1982; Ostrofsky, 1978) suggest on the basis of phosphorus concentrations models, that reservoir systems evolve towards conditions usual for natural water bodies in the same area within two or three years after flooding. Nevertheless, longer-term perturbations, in the order of decades, have been observed in reservoirs for mercury methylation (Lucotte *et al.*, 1999) or organic matter quality (Kortelainen *et al.*, 1986). In the Cabonga Reservoir, biomarkers of sedimentary organic matter show a difference between pre- and post-inundation quality of sedimentary organic matter persisting even 70 years after inundation (Houel *et al.*, 2006). It thus seems that the classical trophic upsurge theory based on initial phosphorus release and a gradual return to a trophic status similar to that of natural water bodies of the same region, albeit explaining many findings in young reservoirs, does not account for all aspects of the carbon cycle in reservoirs.

The present study consists in a study of the carbon cycle via geochemical indicators (elemental composition C/N/P, organic matter (OM) concentrations and isotopic signatures $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of four size fractions of aquatic organic matter in the three reservoirs and in nearby lakes.

1.4 Sampling sites and methods

1.4.1 Sampling sites and periods

The location of the three reservoirs is shown in figure 1.1. Sampling was conducted during two sampling periods in June/July and July/August 2000 for the Laforge-1 Reservoir and adjacent lakes and June/July and July/August 2001 at the Robert-Bourassa Reservoir and adjacent lakes. Some samples were taken at the Laforge-1 Reservoir in 2001. Samples at the Cabonga Reservoir and adjacent lakes were taken in September 2001. Additional samples of particulate organic matter (POM) were taken at the LA1 (June/July 1998) and Cabonga reservoirs (September 1998). In those samples, particles larger than 64 μm were not filtered out. Lakes were chosen such as to represent as much as possible the morphological and ecological diversity found in the drainage basins. For the RB lakes, DOC concentrations were known beforehand and were used as a selection criterion.

1.4.2 Organic matter sampling

Organic matter (OM) from 100 L of lake/reservoir water was collected at mid-depth of the water column, but no deeper than 8 m, by means of a peristaltic pump with 210 μm and 64 μm nytex prefilters. Alternatively, water was collected using a Van Dorn bottle and the 210 μm and 64 μm fractions were subsequently filtered. For some deep sites, an additional sample was taken in the middle of the photic zone. Particulate organic matter (POM, 0.45-64 μm) was isolated by tangential flow filtration (Millipore Pellicon). The remaining dissolved organic matter (DOM, <0.45 μm) was concentrated to about 8 L by reverse osmosis (PRO/IS from Real Soft) following removal of cations by a Biorad Chelex 100 resin (functional group $\text{R-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$) and neutralisation with NaOH. All samples were stored at -20°C and freeze-dried prior to analysis. Coarse particulate fractions (0.45-64 μm and >210 μm) for C/N and isotopic signature analysis were separately collected with a Nytex plankton filter.

1.4.3 Atomic C/N ratios

Carbon and nitrogen percentages were determined with a NC 2500 Carlo-Erba elemental analyser. Divergence between replicates is 2 to 4%. C/N ratios are given as atomic ratios.

1.4.4 Atomic C/P ratios

The phosphorus content was determined coulometrically on a Bran and L  bbe autoanalyzer using the methylene-blue method following extraction at 500  C for 1 h and dissolution in HCl. Phosphorus percentages for the >210   m and 0.45-64   m planktonic size fraction were calculated with total phosphorus content and total weight of the sample. For DOM and POM, instrument readings in   mol-P/g sample can be directly converted into phosphorus mass percentage or atomic C/P ratios using carbon percentages. Divergence between replicates is less than 2%. C/P ratios are given as atomic ratios.

1.4.5 Isotopic signatures

$\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ signatures of the four size fractions were determined with a Micromass IsoPrime instrument. $\delta^{13}\text{C}$ values are reported in per mil (  ) relative to the PD Belemnite standard. $\delta^{15}\text{N}$ values are reported in per mil relative to air. Divergence between replicates for $\delta^{13}\text{C}$ is 0.25% to 7.5%. Isotopic signatures are calculated as

$$\delta^{13}\text{C} = 10^6 \times \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{sample}} - \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{PDB}} \right) / \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{PDB}} \right)$$

1.4.6 Statistical methods

Statistical comparison between data sets and subsets and linear regressions were performed using the Jump 4.0.3 (Academic) software (   1989 - 2000 SAS Institute Inc.) For statistical comparisons, one-way Anova with a significance level of $p < 0.05$ were performed.

1.5 Results

1.5.1 C, N and P concentrations

The repartition of P amongst the different fractions differs from that of C and N (figure 1.2). Concentrations of organic C and N decrease with particle size. This is not true for P. P concentrations are higher in POM than DOM in the LA1 Reservoir and in late summer in the RB Reservoir and in the RB lakes. They are higher in DOM than POM in the LA1 lakes and in early summer in the RB Reservoir.

DOC concentrations are lower in all three reservoirs than in the corresponding lakes (35% for LA1, 30% for RB and 12% in Cabonga). POC are also lower in the reservoirs than in the lakes (19% for LA1, 9% for RB and 14% for Cabonga).

1.5.2 Atomic ratios

C/N and C/P atomic ratios decrease with particle size (figures 1.3 and 1.4). C/N and C/P ratios are significantly lower in LA1 and RB reservoir DOM and LA1 Reservoir POM than in the corresponding lake OM, but undistinguishable in RB POM and in Cabonga DOM and POM (figures 1.3 and 1.4). N/P atomic ratios are significantly lower in LA1 Reservoir than lake POM and undistinguishable in all other cases (not shown). Elemental ratios of reservoirs and lakes are undistinguishable in the 64-210 μm and $>210 \mu\text{m}$ fractions. In those size fractions, C/N ratios lie between 5.5 and 13.0, C/P ratios between 195 and 2400 and N/P ratios between 3 and 800. The C/P and N/P ratios of the 64-210 μm fraction in the Cabonga Reservoir and lakes lie above that range.

C/N ratios of the 1998 POM samples (not shown, LA1: 16.90 ± 3.26 , Cabonga 13.71 ± 3.14) are lower than those of POM sampled in 2000 and 2001.

C/N ratios determined for DOM in our study resembles values found by Hunt *et al.* (2000) for humic substances from English lakes and from peat. They are closer to peat humic substances (C/N = 32) than to whole aquatic humic substances (C/N = 63 to 67) or aquatic humic substance from Yorkshire (C/N = 11). They are very similar to those of ultrafiltered DOM of the Amazon (C/N = 34, Hedges *et al.*, 2000) or DOM ($<0.4\mu\text{m}$) isolated by reverse

osmosis from a dystrophic lake in Norway ($C/N = 49.68$, Gjessing *et al.*, 1998) and higher than those determined for riverine DOM in a Taiga environment ($C/N = 63.8$, Lobbess *et al.*, 2000).

C/N ratios of POM in this study are higher than those of lacustrine and estuarine POM ($C/N = 12.2$ to 19.5 , sediment POM, Thornton and McManus, 1994, 8.3 to 17.9 , Hecky *et al.*, 1993) or Amazon POM ($0.1-63\mu\text{m}$ fraction, $C/N = 15$, Hedges *et al.*, 2000). C/P ratios are also higher than those of lacustrine POM ($C/P = 236$ to 441 , Hecky *et al.*, 1993).

N/P ratios (not shown) of DOM are undistinguishable in reservoirs and lakes (LA1: 160 ± 69 and 166 ± 59 ; RB: 107 ± 44 and 100 ± 66 ; Cabonga: 300 ± 199 and 549 ± 286 , respectively). N/P ratios of the LA1 Reservoir POM are significantly lower than those of lake POM ($p=0.0033$), those of the RB and Cabonga reservoirs undistinguishable from those of lakes (LA1: 53.19 ± 21.36 and 91.10 ± 31.51 ; RB 38.10 ± 16.65 and 37.31 ± 12.73 ; Cabonga 57.30 ± 30.67 and 30.11 ± 1.32 , respectively).

1.5.3 $\delta^{13}\text{C}$ isotopic signatures

$\delta^{13}\text{C}$ signatures of POM, the $64 - 210 \mu\text{m}$ and $>210 \mu\text{m}$ fractions are more negative in the LA1 and RB reservoirs than in lakes (figure 1.5). The difference is significant for POM in both reservoirs, for the $64-210 \mu\text{m}$ fraction in the LA1 Reservoir and for the $>210 \mu\text{m}$ fraction in the RB Reservoir.

The difference between lake and reservoir $\delta^{13}\text{C}$ signatures increases with particle size. In the reservoirs, $\delta^{13}\text{C}$ signatures decrease with particle size (figure 1.5). Earlier values of Grimard (1996) confirm these trends for the RB Reservoir and show even larger differences between the reservoir and lakes, due to lower $\delta^{13}\text{C}$ signatures in POM, the $64-210 \mu\text{m}$ and $>210 \mu\text{m}$ fractions in the reservoir, aged 8 years at the time of sampling. $\delta^{13}\text{C}$ signatures of coarse particular organic matter fractions ($>64 \mu\text{m}$) are also higher than in Montgomery (2000).

$\delta^{13}\text{C}$ signatures of 1998 POM samples (not shown, LA1: -28.40 ± 1.62 , Cabonga: -30.89 ± 1.39) are similar for the LA1 and lower for the Cabonga reservoirs than those of POM sampled in 2000 and 2001. $\delta^{13}\text{C}$ signatures of POM (-28.11 ± 0.31 , $n=5$) sampled in the LA1

Reservoir in 1998 is similar, that of the 64-210 μm fraction (-31.95 ± 1.63 , $n=2$) lower, and that of the >210 μm fraction (-29.10 , $n=1$) higher than $\delta^{13}\text{C}$ signatures of the corresponding size fractions sampled in 2000.

$\delta^{13}\text{C}$ signatures of POM are in the range of those of lacustrine and estuarine POM (-25.4‰ to -28‰ , Thornton and McManus, 1994), of POM of oligo- or mesotrophic English lakes (-16‰ to -30‰ , Grey *et al.*, 2000) or Amazon POM (-27.5‰ to -24.2‰ , Hedges *et al.*, 2000).

$\delta^{13}\text{C}$ signatures of the 64-210 μm fraction are in the same range than those of phytoplankton $\delta^{13}\text{C}$ signatures in Loch Ness (Grey *et al.*, 2001) or in other lacustrine environments (McKenzie, 1985) and more negative than those of the >63 μm fraction in Amazon water (-28.2‰ to -25.0‰), which is composed in large parts of contemporary leaf fragments, as indicated by its $\delta^{15}\text{C}$ and C/N values.

In the RB Reservoir, $\delta^{13}\text{C}$ signatures of the 64-210 μm fraction is positively correlated to $\delta^{13}\text{C}$ signatures of the >210 μm fraction with $r^2 = 0.89$, $p=0.0218$ and $n=9$ (figure 1.6). This correlation is weaker in lakes ($r^2=0.29$, $p=0.1317$, $n=9$). In the other reservoirs and lakes, sample size was insufficient for a correlation analysis. No relation is apparent between $\delta^{13}\text{C}$ signatures of the >210 μm fraction and of POC (reservoir $r^2=0.036$, $p=0.6244$, $n=9$, lakes $r^2=0.00049$, $p=0.9514$, $n=10$, not shown).

1.5.4 $\delta^{15}\text{N}$ isotopic signatures

$\delta^{15}\text{N}$ signatures generally increase with size fractions (figure 1.7). $\delta^{15}\text{N}$ signatures of DOM are between 0.35 and 1.45 (except for the value of 2.10 in the LA1-2001 data set), characteristic of soil values (St.-Onge and Hillaire-Marcel, 2001) and lower than ultrafiltered (0.001-0.1 μm fraction) OM from the Amazon (1.8 to 4.0, Hedges *et al.*, 2000). $\delta^{15}\text{N}$ signatures of POM are significantly higher in the LA1 and RB reservoirs than in the corresponding lakes (figure 1.6). $\delta^{15}\text{N}$ signatures of POM in reservoirs are also higher than $\delta^{15}\text{N}$ signatures of DOM, by ca. 3 units in LA1 and by 1 unit in RB, which is not the case in lakes (figure 1.4). $\delta^{15}\text{N}$ signatures of POM lie in the range of values determined by Thornton

and McManus (1994) for lacustrine and estuarine POM (0.2 to 4.0) but lower than that of POM from Grey *et al.* (2001) for Loch Ness (which includes coarse particular fractions).

$\delta^{15}\text{N}$ signatures of the 64-210 μm fractions are 3.55 ± 1.72 , $n=4$ (5.25 ± 0.92 $n=2$ in 2001) in the LA1 Reservoir, 2.13 ± 1.23 , $n=4$ in the LA1 lakes, 4.74 ± 1.52 , $n=9$ in the RB Reservoir, 2.78 ± 0.79 , $n=5$ in the RB lakes and 4.10 , $n=1$ in the Cabonga Reservoir. $\delta^{15}\text{N}$ signatures of the >210 μm fraction are 5.03 ± 2.60 , $n=3$ in the LA1 Reservoir, 3.45 ± 0.35 , $n=2$ in the LA1 lakes, 2.60 ± 0.91 , $n=5$ in the RB Reservoir, 2.10 ± 0.57 , $n=2$ in the RB lakes, 3.90 ± 0.22 , $n=4$ in the Cabonga Reservoir and 4.65 ± 0.07 , $n=2$ in the Cabonga lakes.

$\delta^{15}\text{N}$ signatures of POM and of the >210 μm fraction in the RB Reservoir are lower and differences between lakes and the reservoir smaller than in Grimard (1996).

$\delta^{15}\text{N}$ signatures measured by Grey *et al.* (2001) of POM including the >64 μm size fractions is higher than the 64-210 μm and >210 μm fractions in this study.

In the LA1 and RB reservoir, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ signatures of POM are positively correlated (figure 1.8). The correlation is significant for all but the RB reservoir. r^2 range from 0.43 to 0.92 except for the RB reservoir.

1.5.5 Terrigenous and autochthonous organic carbon concentrations

If aquatic DOM and POM are viewed as a binary mixture of compositionally and isotopically distinct autochthonous, i.e. planktonic and bacterial, and allochthonous, i.e. terrigenous OM, the relative contributions of those two sources can be evaluated with a binary mixing model if the end-member values of the two sources are known.

Using atomic C/N ratios, the terrigenous carbon fraction is given by:

$$f_{\text{terr}}(\text{C/N}) = ([\text{C/N}]^{-1} - [\text{C/N}]_{\text{aut}}^{-1}) / ([\text{C/N}]_{\text{terr}}^{-1} - [\text{C/N}]_{\text{aut}}^{-1}) \quad (\text{equation 1})$$

where $f_{\text{terr}}(\text{C/N})$ refers to the terrigenous fraction based on C/N ratios and $[\text{C/N}]_{\text{aut}}$ and $[\text{C/N}]_{\text{terr}}$ are the C/N ratios of autochthonous and terrigenous organic matter.

The autochthonous end-member C/N_{aut} is set at 10 in accordance with Wetzel (1983), Montgomery (2000) or Houel (2003). For the terrigenous end-member C/N_{terr} , there is a range of plausible values. For DOM, the highest C/N_{terr} value was set at 63.8, corresponding

to the C/N ratio of riverine DOM in a Taiga environment (Lobbés *et al.*, 2000). The lowest reasonable C/N_{terr} values are those yielding a terrigenous fraction of one in the lake sets. They are 58 for LA1 and Cabonga and 49 for the RB regions. The latter values are similar to the range given by Wetzel (1983) for allochthonous OM. For POM, the highest C/N_{terr} value was set at 50, corresponding to that of organic soil horizons (52 ± 10 and 47 ± 10 in the LA1 and RB regions) and the lower to 25, corresponding to inorganic soil horizons (29 ± 10 and 18 ± 12 in the LA1 and RB regions (Houel, 2003).

Using $\delta^{13}C$ signatures, the terrigenous fraction of OC is given by

$$f_{terr}(\delta^{13}C) = (\delta^{13}C - \delta^{13}C_{aut}) / (\delta^{13}C_{terr} - \delta^{13}C_{aut}). \quad (\text{equation 2})$$

The autochthonous end-member $\delta^{13}C_{aut}$ value was set to -30‰ to -32‰ , based on values of the 64-210 μm and $>210 \mu m$ fractions, which are deemed to be essentially composed of planktonic matter. Those values are typical of freshwater algae (e.g. Montgomery, 2000; Grey *et al.*, 2001; Fry and Sherr, 1984). The terrigenous end-member value $\delta^{13}C_{terr}$ was set to -27.0‰ to -27.7‰ , based on the range of values found for coniferous (Louchouart, 1997) or deciduous (LaZerte, 1983) boreal environments in Quebec. The higher value also corresponds to the $\delta^{15}N \rightarrow$ terrigenous intercept of the regression of $\delta^{13}C$ vs. $\delta^{15}N$ of POM (figure 1.8).

Terrigenous fractions calculated using equation 1 are significantly lower in DOM of the LA1 and RB reservoirs than in the corresponding lake sets. Terrigenous DOC concentrations (DOC_{terr}), obtained by multiplying DOC concentrations by f_{terr} (table 1.1), are significantly lower in the LA1 and RB reservoirs than in their reference lakes (41% in LA1, 37% in RB), and non significantly lower in the case of Cabonga (18%). Autochthonous DOC (DOC_{aut}) concentrations, obtained by the difference between total and terrigenous DOC, are higher in all three reservoirs than in the lake sets.

The terrigenous fractions calculated using equations 1 and 2 are significantly lower in LA1 Reservoir POM than lake POM (table 1.1) and undistinguishable in the other two regions. Terrigenous POC concentrations (POC_{terr}) are undistinguishable in all three regions. The range of values is larger for terrigenous fractions and POC concentrations when

calculated using equation 2. The lower range of those values falls within values obtained using equation 1.

1.5.6 Correlation with biological parameters

Correlations between geochemical indicators and biological parameters measured by Planas *et al.* (2005) were performed in the LA1 and RB regions using all sites of reservoirs and lakes for both sampling periods (table 1.2). Bacterial production (P_{bact}) is only available for the RB region.

C/N and C/P ratios and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ signatures of DOM and POM are in correlated with Chl.a, AGP, AR in several cases (table 1.2). The correlations are more frequent and more pronounced (higher r^2 and p) in the LA1 than in the RB region. Correlations of C/P ratios with biological indicators are observed only in POM in the LA1 reservoir. Detailed analysis of the correlation plots (not shown) shows that the correlations in the LA1 region are strongly driven by the reservoir – lake gradient. Intercepts of the C/N vs. Chl.a, AGP and AR lines (not shown) for LA1 region DOM are 66.39, 56.50 and 51.89 for Chl.a, AGP and AR $\rightarrow 0$, values characteristic of terrigenous organic matter. For the RB region, those intercepts are 51.70 and 48.91 for AGP and AR $\rightarrow 0$, likewise characteristic of purely terrigenous DOM.

1.6 Discussion

1.6.1 Quantitative differences in DOM and POM

According to elemental composition (figures 1.3 and 1.4) and isotopic signature (figures 1.5 and 1.6), the terrigenous fraction of aquatic DOM is lower in the two reservoirs of the La Grande complex than in the lake sets (table 1.1). This can be explained by two factors, which will be discussed in the following paragraphs. One is a higher concentration of autochthonous N and P rich OM, due to a higher biological productivity, that can be attributed to the trophic upsurge phenomenon. This factor is only apparent in the younger reservoir. The other is a lower concentration of allochthonous, terrigenous DOM in the reservoirs, due to a more advanced degradation of terrigenous DOM. This can be observed in both reservoirs. The degradation of terrigenous DOM can be seen as the result of the

same processes that lead to GHG emissions at the surface of reservoirs. In POM, a difference between reservoir and lakes can only be observed in the LA1 region, where the terrigenous fraction is lower in the reservoir than in the lakes.

Higher concentrations of autochthonous DOM are found in all three reservoirs (table 1.1). The difference is largest for the LA1 Reservoir, which is the youngest of the three. In this reservoir, elemental ratios, isotopic signatures and calculated autochthonous organic carbon concentrations are well correlated with biological parameters (table 1.2), offering further evidence for an increased biological activity as the driver of the observed differences. Planas *et al.* (2005) found significantly higher primary production and respiration in the 7 years old LA1 Reservoir than in its reference lakes, which was not the case of the 25 year old RB Reservoir. In light of those results, it appears that the LA1 Reservoir is still in its initial period of trophic upsurge. Since the DOC_{aut} concentrations are much smaller than the DOC_{terr} concentrations, the difference between reservoir and lake DOC_{aut} cannot account on its own for the higher terrigenous fractions of lake OM.

The second explanatory factor is a lower DOC_{terr} concentration in reservoirs than in lakes. Indeed, the concentrations of DOC_{terr} are lower in all three reservoirs compared to the lakes, 41% for LA1, 36% for RB and 18% for Cabonga. The concentrations of POC_{terr} are only lower in the LA1 Reservoir than in the lake set, but not for the other two regions. Due to their different physical characteristics, differences observed for the two size fractions can not necessarily be explained by the same dynamics. POM has a shorter residence time in the water column and is therefore probably more locally influenced. POM_{terr} concentrations are dependant on the distance from the shore. Lazerte (1983) found that the terrigenous content of sediments drops from nearly 100% in neretic sediments to nearly 0% in pelagic sediments in Lake Memphremagog, findings similar to those of Houel (2003) in the Cabonga Reservoir sediments. DOM, on the other hand, is not readily subject to sedimentation and has a long residence time in water. The lower DOC_{terr} concentrations in reservoirs compared to lakes can only be explained by larger losses through degradation and mineralization in the reservoirs. Two factors can contribute to this larger extent in OM degradation. First, OM degradation rates may be inherently larger in reservoirs than in lakes, which would also explain the higher GHG emissions, which have been measured in several reservoirs in comparison to nearby

lakes (Soumis *et al.*, In press; Tremblay *et al.*, 2005). The reasons for higher degradation rates could lie in chemical, physical and hydrological differences between the two types of water bodies, which may amongst others, increase the photodegradation potential of reservoir OM (Soumis *et al.*, In press). However, in other old reservoirs, GHG emissions were found to be equivalent to those of nearby lakes (Tremblay *et al.*, 2005), indicating that higher degradation rates in reservoirs are not necessarily the rule. Given equal degradation rates per unit surface area, the lower DOC_{terr} concentrations can be linked to a second factor: the time that the DOC has spent in the water column. In the case of the La Grande complex, this time is considerably longer than in the lakes since water in the LA1 and RB reservoirs predominantly originates from upstream reservoirs. Discharge weighted residence times are 16 months in the LA1 Reservoir and 25 months in the RB Reservoir, from the time water enters the La Grande complex (chapter 4). Assuming uniform areal water-air CO_2 emission rates and uniform DOC_{terr} inputs in both types of water bodies, the longer residence time would necessarily result in lower DOC_{terr} concentrations in the reservoirs. The case of the Cabonga Reservoir is different, since it is a head-water reservoir located on a water divide. Although its residence time is unknown, it is probably longer than that of natural lakes in the same area, but shorter than that of the reservoirs of the LG complex.

The $\delta^{13}\text{C}$ signature of RB Reservoir POM is significantly different from that of lake POM, whereas elemental ratios are not (figure 1.5). This seemingly contradictory finding may likewise be a result of extensive OM degradation. $\delta^{13}\text{C}$ of autochthonous lacustrine OM is lower than terrestrial OM since photosynthesis, unlike respiration, causes fractionation and aquatic DIC assimilated by phytoplankton has lower $\delta^{13}\text{C}$ signatures than atmospheric CO_2 assimilated by terrestrial vegetation (Fry and Sherr, 1984). A decrease in $\delta^{13}\text{C}$ of aquatic OM can hence result from lower $\delta^{13}\text{C}$ DIC as a result of the oxidation of terrigenous OM, such as observed in the RB Reservoir by Hélie (2004), Luther (2000) and Duchemin (2000). This decrease is in a small part offset by the slight $\delta^{13}\text{C}$ fractionation that occurs upon OM consumption (Michener and Schell, 1994; France and Peters, 1997; Grey *et al.*, 2001).

1.6.2 Qualitative differences in the trophic web structure

1.6.2.1 $\delta^{13}\text{C}$ signatures and zooplankton food sources

Besides quantitative differences in productivity, biological activity and autochthonous OM input, more qualitative differences in the trophic web of lakes and reservoirs can be observed using isotopic data. In order to investigate the structure of the food chain and especially the relative importance of autochthonous and allochthonous carbon in the aquatic systems, the feeding habits of zooplankton, a pivotal link in the trophic web, is often analyzed.

The correlation analysis of $\delta^{13}\text{C}$ signatures in the RB Reservoir (figure 1.6) indicates that in this reservoir, the 64-210 μm fraction, deemed to be essentially phytoplankton may be a primary food source for the >210 μm fraction, deemed to be essentially zooplankton as a positive correlation with an r^2 of 0.89 is found. The correlation is weaker in lakes, which might be due to a heterogeneous species composition amongst the different lakes. Thus, Grey *et al.* (2000) find a good correlation between phyto- and zooplankton when only one phytoplankton species is present. In the other reservoirs and in lakes, sample size is insufficient for a correlation analysis. The fact that no correlation is found between $\delta^{13}\text{C}$ signatures of the >210 μm fraction and of POC may be attributed to the heterogeneous nature of POM. The absence of correlation does not necessarily imply that POM is not a food source for zooplankton. Grey *et al.* (2000) likewise found no relation between POM and grazing zooplankton $\delta^{13}\text{C}$ signatures.

In a previous study on flooded environments (Montgomery, 2000), a significant relation was obtained between $\delta^{13}\text{C}$ signatures of the >210 μm fraction and of fine particulate organic matter (FPOM). FPOM was obtained by centrifugation and represents the large size portion of POM. Its C/N ratio (~ 10) was undistinguishable from the 0.7-64 μm fraction and similar to the 64-210 μm fraction but distinct from the 0.45-64 μm fraction. As the mass distribution across particle sizes was not determined in Montgomery (2000), it is not possible to determine the weight of FPOM within the POM fraction. A significant correlation between $\delta^{13}\text{C}$ signatures of zooplankton and that of the higher size fraction of POM (>1 μm and only large zooplankton species removed) was also found in boreal reservoirs and lakes in Quebec by Marty and Planas (2004).

In a situation where only two food sources compete (terrigeneous and autochthonous), the $\delta^{13}\text{C}$ signature of zooplankton is a linear combination of those two food source signals and their relative weight in the zooplankton diet can be deduced taking into account the small fractionation occurring upon food ingestion (Grey *et al.*, 2001; Fry and Sherr, 1984). In our study, as in other studies (del Giorgio and France, 1996; Grey *et al.*, 2000), and particularly in the same flooded environments studied here (Grimard, 1996; Montgomery, 2000), the $\delta^{13}\text{C}$ signature of the $>210\mu\text{m}$ fraction is lighter than both food sources. Several explanations have been offered for this: accumulation of ^{13}C depleted lipids in zooplankton (Kling *et al.*, 1991) which can reduce $\delta^{13}\text{C}$ signatures by 1 to 2‰, segregation of feeding and sampling sites (Grey *et al.*, 2001) and selective feeding of zooplankton on low $\delta^{13}\text{C}$ sources (del Giorgio and France, 1996). The first two explanations have been ruled out as unlikely to explain findings in other studies (Grey *et al.*, 2000), it is therefore likely that the bulk 64-210 μm fraction is $\delta^{13}\text{C}$ enriched with respect to the food source, which can be due to the presence of terrigeneous material, as was proposed by del Giorgio and France (1996) or to the presence of strongly ^{13}C depleted bacteria in the zooplankton diet. The actual food source of the $>210\mu\text{m}$ fraction can be inferred using equation 3.

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{food}} = \delta^{13}\text{C}_{210\mu\text{m}} + F, \quad (\text{equation 3})$$

where F is the fractionation coefficient. F has been evaluated at 0.5 to 1 ‰ in Michener and Schell (1994), 0.43 in Grey *et al.* (2001) and 0.2 in France and Peters (1997).

Alternatively, the general relation between a predator and its prey proposed by Fry and Sherr (1984), based on published data for animals, can be used (equation 4).

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{food}} = (\delta^{13}\text{C}_{210\mu\text{m}} + 1.68) / 0.90 \quad (\text{equation 4})$$

Using both methods, it appears that the 64-210 μm fraction must contain some terrigeneous material and that the terrigeneous percentages of POM are similar or higher than those estimated above by means of C/N ratios or $\delta^{13}\text{C}$ signatures (table 1.3).

Some assumptions are implicit in the above estimates. The zooplankton $\delta^{13}\text{C}$ signature is taken to be equal to the $>210\mu\text{m}$ fraction $\delta^{13}\text{C}$ signature, although this fraction may also contain other organism and terrestrial debris. Indeed, $\delta^{15}\text{N}$ signatures of the >210

μm fraction (2.1 to 2.6 for RB, 3.45 to 5 for LA1 and Cabonga) are on the lower end of pure zooplankton samples in Grey *et al* (2001), 4-12‰ or Grimard (1996), 4-6‰. In the studied environments, $\delta^{15}\text{N}$ signature of zooplankton ranges between 3.52 and 8.44, depending on species (Marty and Planas, 2004). Visual inspection of the samples and low C/N ratios point towards a strong dominance of zooplankton in the $>210 \mu\text{m}$ size fraction. Mean $\delta^{13}\text{C}$ signatures of zooplankton determined by Marty and Planas (2004) were -33.2 ‰ in the LA1 and -30.9 ‰ in the RB reservoirs and varied little between species.

The diet $\delta^{13}\text{C}$ signature is assumed to be identical in POM and in the 64-210 μm fraction, which is an approximation since both fractions are constituted in different proportions of phytoplankton, microheterotrophs and terrestrial detritus (Montgomery, 2000; Plourde *et al.*, 1997). Both size fractions can also contain bacteria, either as free-living bacteria, which take up DOM directly or as particle attached bacteria, which feed from particles with the aid of exoenzymes (Godshalk and Barko, 1985). The proportion and abundances of these organisms varies from lake to lake, between climatic zones and evolves over time in flooded environments (Godshalk and Barko, 1985). When comparing the 64-210 μm fractions sampled in 2000 and 2001 in the LA1 Reservoir, it is observed that C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}$ signatures are lower and $\delta^{15}\text{N}$ signatures higher in the 2001 than in the 2000 samples, observations all consistent with a higher proportion of terrestrial debris in the latter.

Assigning the potential diet to the autochthonous end-member value implies that no terrigenous material is directly assimilated by zooplankton (Mann, 1988). It further implies that no selective feeding occurs within the autochthonous compartment, which is especially not true for predatory zooplankton, which actively selects prey.

The difference between $\delta^{13}\text{C}$ signatures of the $>210 \mu\text{m}$ fraction in lakes and reservoirs could be due to a difference in zooplankton assemblages as different zooplankton species in the same water bodies can have considerably different $\delta^{13}\text{C}$ signatures (Grey *et al.*, 2001). Zooplankton assemblages are known to be different in lakes and the reservoirs studied here. In particular, an increase in small mobile species with low light requirements, heterotrophic or phagotrophic nutrition was observed as a result of flooding (Pinel-Alloul and Méthot, 1984).

Low $\delta^{13}\text{C}$ signatures can in part be explained by the presence of anaerobic bacteria, which can exhibit very low $\delta^{13}\text{C}$ signatures (-62‰ for methane-oxidizers, -20‰ to -38‰ for autotrophic sulfur bacteria, Fry and Sherr, 1984). Anaerobic bacterial activity does not rely on the presence of large-scale anoxic zone but can occur in reducing microenvironments (Allredge and Cohen, 1987; Bianchi *et al.*, 1992; Shanks and Reeder, 1993), akin to microscale nutrient patches observed in seawater samples (Blackburn *et al.*, 1998). The higher methane emissions of reservoirs compared to lakes (Duchemin, 2000) coincide with more negative $\delta^{13}\text{C}$ signatures, leaving the influence of ^{13}C negative methanotrophic bacteria as a possibility.

Finally, phytoplankton and in turn zooplankton $\delta^{13}\text{C}$ signatures depend on $\delta^{13}\text{DIC}$ signatures. $\delta^{13}\text{DIC}$ signatures were not measured in this study but have been measured in the same period in the RB Reservoir (Hélie, 2004; Luther, 2000), revealing distinct zones of isotopic composition. A correlation analysis between $\delta^{13}\text{DIC}$ signature and DOC concentrations of the RB Reservoir (Luther, 2000) reveals that OM oxidation produces DIC with an isotopic signature of -21‰ . Therefore, OM degradation is responsible for low $\delta^{13}\text{DIC}$ signatures found in that reservoir, which lead to lower $\delta^{13}\text{C}$ signatures of phytoplankton. Duchemin (2000) found an isotopic fractionation of around -8‰ between June and the end of summer in the LA1 and Cabonga reservoirs. This ranges above the summertime fractionation found in temperate lakes, which usually does not exceed 5‰ (Duchemin, 2000) and was attributed to more intense heterotrophic bacterial activity. If the difference in $\delta^{13}\text{DIC}$ signatures due to a larger extent of OM degradation in the reservoir were around 3‰ at the end of summer, and that, as indicated by regression analysis for the RB Reservoir, phytoplankton is the principal food source of zooplankton, the difference in $\delta^{13}\text{C}$ signatures of reservoir and the lakes $>210\text{ }\mu\text{m}$ fractions ($-3.14 \pm 1.17\text{‰}$, $n=10$ for both) could be entirely explained by the difference in $\delta^{13}\text{DIC}$ signatures.

1.6.2.2 $\delta^{15}\text{N}$ signatures and the particular nature of reservoir POM

Differences in the trophic structure of lakes and reservoirs and amongst reservoirs are revealed by the $\delta^{15}\text{N}$ signatures of OM (figure 1.7). In the LA1 and to a lesser extent in the RB reservoirs, the $\delta^{15}\text{N}$ signatures of POM are higher than those of lake POM. Unlike in

lakes, the $\delta^{15}\text{N}$ signatures of POM in those two reservoirs are higher than those of DOM, which is similar in both types of water bodies and characteristic of terrigenous OM. The difference between $\delta^{15}\text{N}$ of POM and DOM is largest for LA1 (2.78) and smaller in RB (0.90). The particularly high $\delta^{15}\text{N}$ value of LA1 POM is also carried over to the $>210\mu\text{m}$ fraction, whose $\delta^{15}\text{N}$ (5.03) is higher than that of all other water bodies. In the Cabonga region, the difference between $\delta^{15}\text{N}$ of POM and DOM is 1.08 and 0.98 respectively. Interestingly, $\delta^{15}\text{N}$ of suspended particular matter (SPM) measured at RB a few years earlier (Grimard, 1996) are as high as those measured here for LA1. However, this SPM and our POM were not collected in the same way. SPM has $\delta^{13}\text{C}$ values more characteristic of plankton than of POM. $\delta^{15}\text{N}$ increases with particle size, as $\delta^{15}\text{N}$ values of POM collected in 1998 in the LA1 and Cabonga reservoirs indicate. In both cases, $\delta^{15}\text{N}$ of the 1998 samples, which also contain the 64-210 μm and $>210\mu\text{m}$ fractions, are larger than those of POM collected in 2000/2001.

Increases in $\delta^{15}\text{N}$ stem from the fractionation upon OM ingestion by animals, which lead to an increase of an estimated 3.2 units per trophic level (Ehleringer and Rundel, 1989; Grey *et al.*, 2000, 2001). Microbes also cause fractionation (Ehleringer and Rundel, 1989), therefore the observed increases in $\delta^{15}\text{N}$ from DOM to POM could be caused by bacteria and heterotrophic microbial fauna (photoheterotrophs or microzooplankton) present in this size fraction. Photosynthesis and atmospheric nitrogen fixation on the other hand do not lead to ^{15}N fractionation (Ehleringer and Rundel, 1989). The elevated values in the LA1 and in some sites of the RB reservoirs can thus be seen as a sign of the influence of biota of higher trophic levels on POM. If terrigenous $\delta^{15}\text{N}$ (trophic level 0) is set between 0.35 and 1 (measured $\delta^{15}\text{DON}$ values) and phytoplanktonic $\delta^{15}\text{N}$ (trophic level 1) between 2 and 4, similar to values found elsewhere (2.78 to 4.74 in Grey *et al.*, 2001), POM in lakes and most sites in the RB Reservoir falls between trophic levels 0 to 1, whereas POM of LA1 Reservoir and the sites in the RB Reservoir with high $\delta^{15}\text{N}$ fall between trophic levels 1 to 2. Species on trophic level 2 or higher may include bacteria, heterotrophic algae and small grazers. On average, LA1 POM is about one trophic level above DOM and RB as well as Cabonga POM one third of a trophic level above DOM, according to $\delta^{15}\text{N}$ measurements. This might be an expression of

the elevated bacterial concentrations found in the LA1 Reservoir by Duchemin (2000), translating into 3 to 4 times higher bacterial biomasses.

$\delta^{15}\text{N}$ of POM is related to other characteristics of POM such as $\delta^{13}\text{POC}$ (figure 1.8). In the LA1 region (reservoir+lakes), it is also significantly correlated with elemental composition (not shown, $\text{C/N} = 30.74 - 2.89 \times \delta^{15}\text{N}$, $r^2 = 0.62$, $p = 0.0068$, $n = 10$; $\text{C/P} = 2550 - 420 \times \delta^{15}\text{N}$, $p = 0.0002$, $r^2 = 0.41$, $n = 29$; $\text{N/P} = 98.3 - 13.5 \times \delta^{15}\text{N}$, $p = 0.0014$, $r^2 = 0.32$, $n = 29$). Since correlations within the reservoir or the lakes are mostly non significant, the correlation of the complete data set is mainly driven by the difference between lake and reservoir POM.

The relation between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of POM is remarkably similar in the LA1 and RB lake sets, as the regression equations in figure 1.8 show. In contrast, those regressions are quite different in the two reservoirs (figure 1.8). The LA1 Reservoir has a much steeper slope, driven by more negative $\delta^{13}\text{POC}$ and higher $\delta^{15}\text{N}$ values while the RB Reservoir exhibits a less pronounced slope than the lakes. In theory, the y-intercept of the $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ regression for $\delta^{15}\text{N} \approx 1$ corresponds to the $\delta^{13}\text{C}$ signature of pure terrigenous material (Ehleringer and Rundel, 1989). It can be observed that the regression lines of lakes and of the RB Reservoir all have the same intercept at $\delta^{13}\text{C} = -27.7\text{‰}$ for $\delta^{15}\text{N} \approx 1$, which is very close to the terrigenous value of $-27.8 \pm 0.8\text{‰}$ found by Louchouart *et al.* (1993). For the LA1 Reservoir, the corresponding intercept for $\delta^{15}\text{N} \approx 1$ is $\delta^{13}\text{C} = -26.7\text{‰}$.

In the LA1 Reservoir, high $\delta^{15}\text{N}$ in POM coincides with significantly lower N/P ratios than in lakes, which is not the case in other reservoirs and is also not the case of DOM in any of the three reservoirs.

The particular role of phosphorus in POM of the LA1 Reservoir also emerges from the pattern of correlations of elemental ratios with biological parameters. While the correlation of C/N ratios with indicators of productivity (Chl.a, AGP) is stronger in DOM than in POM, that of C/P ratios is stronger in POM. As the elemental budget shows, phosphorus is preferentially conserved in POM, while C and N concentrations decrease with particle size. Since POM is considered to be composed predominantly of microplankton, of particles, bacteria and particle-attached bacteria, it can be hypothesized that a large fraction of this P is comprised in bacterial biomass, while a smaller fraction is part of microplankton

and debris. The observations that C/P ratios in LA1 POM are better correlated to bacterial abundances than to Chl.a would speak in favour of such a scenario.

It may be that this particular nature of POM and the important role played by phosphorus is a telltale sign of the bacterial activity that leads to stronger organic matter mineralization and thereby to the stronger GHG emission observed in young reservoirs.

1.7 Conclusion

In the light of the results presented here and of previous research, it appears possible that the aspects of the carbon cycle directly affected by nutrient and organic carbon release from flooded soils, may only persist for a limited time while other aspects, which are tributary to hydrodynamics or flow regimes, may distinguish reservoirs from lakes on a permanent basis.

Thus, lake-reservoir differences which can be clearly related to a phosphorus release induced trophic upsurge, such as high heterotrophic activity and associated OM characteristics such as depleted $\delta^{13}\text{C}$ and high $\delta^{15}\text{N}$ in POM, can be observed in the LA1 Reservoir, but not in the RB or Cabonga reservoirs. On the other hand, lake-reservoir differences which can be explained through extensive organic matter mineralization are found in both reservoirs of the LG complex. The absence of significant lake-reservoir differences for the Cabonga Reservoir should be interpreted carefully, since it may result from its position as a head-water reservoir as much as from its greater age. Studies of sediments from the Cabonga Reservoir (Houel *et al.*, 2006) uncovered differences between pre-flooding and post-flooding conditions subsiding until 76 years after flooding. Studies by Duchemin (2000) show a summer $\delta^{13}\text{DIC}$ fractioning similar to that of younger reservoirs. The small differences in terrigenous organic matter quality and quantity between the Cabonga Reservoir and lakes can simply result from a small difference in water residence time.

The presence of both short term and long-term differences in the extent of OM degradation raises the question which processes are responsible for OM mineralization and GHG production in reservoirs and lakes. In the LA1 Reservoir, organic matter indicators show evidence of enhanced bacterial activity, which also appears to be linked with the phosphorus cycle. This evidence is consistent with the hypothesis of a trophic upsurge caused

by nutrient and mainly P release from flooded soils. This influence of P is particularly strong in POM. C:P ratios are correlated with both bacterial abundances and Chl.a, suggesting a competition between photoautotrophs and the heterotrophic/microbial compartment for this limiting element. Generally, higher phosphorus levels lead to an upward shift of production/respiration ratios (Del Giorgio and Peters, 1994). In the present case, C/P ratios in POM are more explicative and more significantly correlated to bacterial abundances than to Chl.a. An increase in heterotrophic activity fuelled either by terrigenous OM released from flooded soils or by allochthonous organic carbon, would explain the high GHG emissions measured in the early years of reservoir creation. Studies of Houel *et al.* (submitted) indicate that no further degradation is observed between soils inundated for 7 years and soil inundated for 20 years, indicating that at the time of sampling in the LA1 Reservoir, soils degradation probably represented a marginal process. This leads to the conclusion that terrigenous OM from the drainage basin is the main carbon source for the heterotrophic activity. It also follows that the period of phosphorus-driven trophic upsurge and elevated GHG emissions last longer than the episode of carbon and phosphorus release from flooded soils. This can be possible if phosphorus retention via living organisms delays the “washing-out” of the phosphorus output from flooded soils. Similar delay mechanisms, related to sedimentary processes, have been found in eutrophic streams and lakes (Van der Molen *et al.*, 1998; Gächter and Imboden, 1985). Similar delays have also been observed in boreal reservoirs in the Hg cycle. The Hg dynamics has a longer subsidence period than GHG emissions, since it is incorporated into the food chain and may accumulate over decades in higher trophic levels. Both carbon and Hg cycles are linked, since Hg and MeHg have been linked to particulate organic matter fractions, and the heterotrophic bacterial activity responsible for GHG emissions, is also instrumental in Hg methylation.

Trophic upsurge in young reservoirs has also been shown to lead to changes in species composition in the food web structure and especially in zooplankton (Pinel-Alloul and Méthot, 1984; Montgomery, 2000). This is known to have a strong effect on CO₂ exchanges with the atmosphere (Schindler *et al.*, 1997; Cole *et al.*, 2000). Notably, top-down control of grazing zooplankton grazers by fish leads to higher algal concentrations causing twofold differences in primary productivity (Schindler *et al.*, 1997) and can in some cases

shift the net ecosystem production from negative (CO_2 evasion) to positive values (CO_2 invasion) in nutrient-enriched lakes (Cole *et al.*, 2000).

If phosphorus levels and the trophic state of the water bodies were the only determining factors for OM degradations, GHG emissions per unit area should be similar in lakes and in older reservoirs. While this is true in some cases, in other cases, emissions from older reservoirs remained higher than those of surrounding lakes (Duchemin, 2000; Tremblay *et al.*, 2005). For those old reservoirs, higher emissions could be linked to the physical differences between the two types of water body. Larger surface areas offer more fetch leading to a more efficient vertical mixing of the water columns leading to an absence of stratification except in exceptional circumstances and at great depths (Schetagne, 1992). This also leads to different warming patterns since the water column warms and cools uniformly, therefore more slowly. In our study, summer temperatures in the photic zone were lower and in the aphotic zone higher than in stratified lakes and those differences increased in the course of the summer in our sampling periods. The hydrological cycle of reservoir is driven by energy needs and is shifted comparatively to the natural cycle. Those physical features of reservoirs can affect nutrient cycling and increase the photodissociation potential of OM though its higher exposure to sunlight. This would have a sizeable impact on OM mineralization, since direct photodissociation can account for up to 56-92% of GHG emissions (Soumis *et al.*, In press).

When studying GHG emissions from reservoirs, not only age and ecological zones or soils constitution should be considered, but also DOM inputs, hydrographical properties and particularly residence time. Reservoirs, even after the initial period of trophic upsurge, represent an alteration of the pre-existing carbon cycle and budget, which can be expected to result in an increase of carbon fluxes from aquatic surfaces to the atmosphere.

1.8 References

- Allredge, A. L. and Y. Cohen. 1987. «Can microscale chemical patches persist in the sea? Microelectrode studies on marine snow, fecal pellets». *Science* **35**, 689-691.
- Bianchi, M., D. Marty, J.-L. Teyssié and S. W. Fowler. 1992. «Strictly aerobic and anaerobic bacteria associated with sinking particulate matter and zooplankton fecal pellets». *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **88**, 55-60.

- Blackburn, N., T. Fenchel and J. Mitchell. 1998. «Microscale nutrient patches in planktonic habitats shown by chemotactic bacteria». *Science* **282**, 2254-2256.
- Cole, J. J., N. F. Caraco, G. W. Kling and T. K. Kratz 1994. «Carbon dioxide supersaturation in the surface of lakes». *Science* **265**, 1568-1570.
- Cole, J. J., M. L. Pace, S. R. Carpenter and J. F. Kitchell. 2000. «Persistence of net heterotrophy in lakes during nutrient addition and food web manipulations». *Limnol. Oceanogr.* **45**, 1718-1730.
- Del Giorgio, P. A., J. J. Cole and A. Cimleris. 1997. «Respiration rates in bacteria exceed phytoplankton production in unproductive aquatic systems». *Nature* **385**, 148-151.
- Del Giorgio, P. A. and R. L. France. 1996. «Ecosystem-specific patterns in the relationship between zooplankton and POM or microplankton $\delta^{13}\text{C}$ ». *Limnol. Oceanogr.* **41**, 359-365.
- Del Giorgio, P. A. and R. H. Peters. 1994. «Patterns in planktonic P:R ratios in lakes: Influence of lake trophic and dissolved organic carbon». *Limnol. Oceanogr.* **39**, 772-787.
- Duchemin, É. 2000. «Hydroélectricité et gaz à effet de serre : évaluation des émissions et identification de processus biogéochimiques de production». Ph. D. thesis. Université du Québec à Montréal, 310 p.
- Duchemin, É., M. Lucotte, R. Canuel, and A. Chamberland. 1995. «Production of the greenhouse gases CH_4 and CO_2 by hydroelectric reservoirs of the boreal region». *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 529-540.
- Duchemin, É., R. Canuel and M. Lucotte. 1996. «Source of organic matter responsible for greenhouse gas emissions from hydroelectric complexes of the boreal region». In *Proceedings of the fourth International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface* (July 22-28, Ilkley, University of Leeds, England).
- Duchemin, É., M. Lucotte, V. St-Louis and R. Canuel. 2002. «Hydroelectric reservoirs as an anthropogenic source of greenhouse gases». *World Resource Review* **14**, 334-353.
- Ehleringer, J. R. and P. W. Rundel. 1989. «History, units and instrumentation». In *Stable isotopes in ecological research*, P. W. Rundel, J. R. Ehleringer and K. A. Nagy, editors, p. 1-15. New York, Berlin: Springer Verlag.
- Fearnside, P. M. 1995. «Hydroelectric dams in the Brazilian Amazon as sources of greenhouse gases». *Environ. Conserv.* **22**, 7-19.
- France, R. L. and R. H. Peters. 1997. «Ecosystem differences in the trophic enrichment of ^{13}C in aquatic food webs». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **54**, 1255-1258.
- Fry, B. and E. B. Sherr. 1984. « $\delta^{13}\text{C}$ measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems». *Contrib. Mar. Sci.* **27**, 13-47.
- Gächter, R. and D. Imboden. 1985. «Lake restoration». In *Chemical processes in lakes*, W. Stumm, editor, p. 365-388. New York, NY: John Wiley.

- Gjessing, E. T., J. J. Alberts, A. Bruchet, P. K. Egeberg, E. Lydersen, L. McGown, J. J. Mobed, U. Munster, J. Pempkowiack, E. M. Perdue, H. Ratnawerra, D. Rybacki, M. Takacs, and G. Abbt-Braun. 1998. «Multimethod characterization of natural organic matter isolated from water: characterization of reverse osmosis isolates from water in two semi-identical dystrophic lake basins in Norway». *Water Res.* **32**, 3108-3124.
- Grey, J., R. I. Jones and D. Sleep. 2000. «Stable isotope analysis of the origin of zooplankton carbon in lakes of different trophic state». *Oecologia* **123**, 232-240.
- Grey, J., R. I. Jones and D. Sleep. 2001. «Seasonal changes in the importance of the source of organic matter to the diet of zooplankton in Loch Ness, as indicated by stable isotope analysis». *Limnol. Oceanogr.* **46**, 505-513.
- Grimard, E. 1996. «Traçage comparé des réseaux trophiques du réservoir LG- et de lacs naturels à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote. Implications pour la contamination par le mercure». M.Sc. thesis, Université du Québec à Montréal, 65 p.
- Grimard, Y. and H. G. Jones 1982. «Trophic upsurge in new reservoirs: a model for total phosphorus concentrations». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **39**, 1473-1483.
- Hecky, R. E., P. Campbell and L. L. Hendzel. 1993. «The stoichiometry of carbon, nitrogen and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans». *Limnol. Oceanogr.* **38**, 709-724.
- Hedges, J. I., E. Mayorga, E. Tsamakis, M. E. McClain, A. Aufdenkamp, P. Quay, J. E. Richey, R. Benner, S. Opsahl, B. Black, T. Pimentel, J. Quintamilla and L. Maurice 2000. «Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: a comparison of the lower mainstream». *Limnol. Oceanogr.* **45b**, 1449-1466.
- Hélie, J.-F. 2004. «Geochemistry and fluxes of organic and inorganic carbon in aquatic systems of eastern Canada: examples of the St. Lawrence River and Robert-Bourassa Reservoir - isotopic approach». Ph.D. thesis, Université du Québec à Montréal, 204p.
- Hellsten, S. K., P. Martikainen, T. Väisänen, A. Niskanen, J. Huttunen, M. Heiskanen and O. Nenonen. 1996. «Measured greenhouse gas emissions from two hydropower reservoirs in northern Finland». In *Report of IAEA Advisory Group Meeting, Montréal*; Väisänen, T., P. Martikainen, S. K. Hellsten, A. Niskanen, J. Huttunen, M. Heiskanen, and O. Nenonen. «Importance of greenhouse gas emissions from Finnish hydropower production compared to other sources of electricity». *ibid.*
- Houel, S. 2003. «Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux». Ph.D. thesis, Université du Québec à Montréal, 121 p.
- Houel, S., M. Lucotte and R. Canuel. Submitted. «Potential contribution of flooded soils to the greenhouse gases emissions of the hydroelectric reservoirs of the middle north of Québec», *Global Biogeochemical Cycles*, submitted for publication.
- Houel, S., P. Louchouart M. Lucotte, R. Canuel and B. Ghaleb. 2006. «Translocation of soil organic matter following reservoir impoundment in boreal systems: Implications for in-situ productivity», *Limnol. Oceanogr.* **51**, 1497-1513.

- Hunt, A. P., J. D. Parry and J. Hamilton-Taylor. 2000. «Further evidence of elemental composition as an indicator of the bioavailability of humic substances to bacteria». *Limnol. Oceanogr.* **45**, 237-241.
- Kelly, C. A., J. W. M. Rudd, V. L. St. Louis and T. R. Moore. 1994. «Turning attention to reservoir surfaces as neglected area in greenhouse study». *Eos. Trans. AGU* **75**, 332-333.
- Kelly, C. A., J. W. M. Rudd, R. A. Bodaly, N. P. Roulet, V. L. St. Louis, A. Heyes, T. R. Moore, F. Schiff, R. Aravena, K. J. Scott, B. Dyck, R. Harris, B. Warner and G. Edwards. 1997. «Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir». *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1334-44.
- Kling, G. W., G. W. Kipphut and M. C. Miller. 1991. «Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets». *Science* **251**, 298-301.
- Kortelainen, P., J. Mannio and V. Pennanen. 1986. «Characteristics of the allochthonous organic matter in finnish forest lakes and reservoirs». *Publications of the water research institute, National board of waters, Finland* **65**, 88-97.
- Lazerte, B. D. 1983. «Stable carbon isotope ratios: implications for the source of sediment carbon and for phytoplankton carbon assimilation in lake Memphremagog, Quebec». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40**, 1658-1666.
- Lobbies, J. M., H. P. Fitznar and G. Kattner. 2000. «Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean». *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2973-2983.
- Louchouart, P. 1997. «Cycles biogéochimiques de composés naturels et anthropiques dans les sédiments récents d'un environnement côtier : le système du Saguenay – St. Laurent, Canada». Ph.D. thesis, Université du Québec à Montréal, 372 p.
- Lucotte, M., R. Schetagne, N. Thérien, C. Langlois and A. Tremblay. 1999. «Mercury in the Biogeochemical Cycle: Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs in Northern Québec». Berlin, Heidelberg: Springer, 334 p.
- Luther, L. 2000. «Suivi isotopique ($^{13}\text{CO}_2$) du métabolisme du carbone et des émissions de CO_2 dans un réservoir hydroélectrique du nouveau Québec». M.Sc. thesis, Université du Québec de Montréal, 79 p.
- Mann, K.-H. 1988. «Production and use of detritus in various freshwater, estuarine and coastal marine ecosystems». *Limnol. Oceanogr.* **33**, 910-930.
- Marty, J. And D. Planas. 2004. «Source of carbon for zooplankton in lakes and reservoirs from northern Quebec (Canada)». *Verh. Int. Ver. Limn.* **29**, 342-344.
- McKenzie, J. A. 1985. «Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment». In *Chemical processes in lakes*, W. Stumm editor, p. 99-118. New York: John Wiley & Sons.

- Michener, R. H. and D. M. Schell. 1994. «Stable isotope ratios as tracers in marine aquatic food webs». In *Stable isotope studies in ecology and environmental sciences*, K. Lajtha and R. H. Michener, editors, p. 138-157. Oxford: Blackwell.
- Montgomery, S. 2000. «Cycle du mercure dans les réservoirs hydroélectriques et les lacs naturels boréaux tel que précisé par la caractérisation biogéochimique de la matière particulaire en suspension et du plancton». Ph.D. thesis, Université du Québec à Montréal, 260 p.
- Montgomery, S., M. Lucotte and L. Cournoyer. 2000. «The importance of fine suspended particulate matter in the transfer of methylmercury to biota in boreal flooded environments». *Science of Total Env.* **261**, 33-41.
- Ostrofsky, M. L. 1978. «Trophic changes in reservoirs: a hypothesis using phosphorus budget models». *Int. Rev. Ges. Hydrobiol.* **6**, 481-499.
- Paterson, M. J., D. Findlay, K. Beaty, W. Findlay, E. U. Shindler, M. Stainton and G. McCullough. 1997. «Changes in the planktonic food web of a new experimental reservoir». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **54**, 1088-1102.
- Pinel-Alloul, B. and G. Méthot. 1984. «Étude préliminaire des effets de la mise en eau du réservoir LG-2 (territoire de la Baie James, québec) sur le seston grossier et le zooplancton des rivières et des lacs inondés». *Int. Rev. Ges. Hydrobiol.* **69**, 57-78.
- Planas, D., S. Paquet and A. Saint-Pierre. 2005. «Production and consumption of CO₂ in reservoirs and lakes in relation to plankton metabolism». In *Greenhouse Gas Emissions - Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau, editors, p. 483 – 503. Springer Academic.
- Plourde, Y., M. Lucotte and P. Pichet. 1997. «Contribution of suspended particulate matter and zooplankton to MeHg contamination of the food chain in midnorthern Quebec (Canada) reservoirs». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **54**, 821- 831.
- Richardot, M., D. Debroas, L. B. Jugnia, R. Tadonlélé, J. L. Berthon and J. Dévaux. 2000. «Changes in bacterial processing and composition of dissolved organic matter in a newly flooded reservoir (a three-year study) ». *Archiv für Hydrobiologie* **148**, 231-248.
- Schindler, D. E., S. R. Carpenter, J. J. Cole, J. F. Kitchell and M. L. Pace. 1997. «Influence of food web structure on carbon exchange between lakes and the atmosphere». *Science* **277**, 248-251.
- Shanks, A. L. and M. L. Reeder. 1993. «Reducing microzones and sulfide production in marine snow». *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **96**, 43-47.
- Schetagne, R. 1992. «Suivi de la qualité de l'eau, du phytoplancton, du zooplancton et du benthos au complexe La Grande, territoire de la Baie James». In *Actes du colloques ACFAS : Les enseignements de la phase I du complexe La Grande* (22-23 mai 1992, Sherbrooke).

- Soumis, N., M. Lucotte, C. Larose, F. Veillette and R. Canuel. In press. «Photomineralization in a boreal hydroelectric reservoir: A comparison with natural ecosystems», *Biogeochem.*
- St-Onge, G. and C. Hillaire-Marcel. 2001. «Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec». *Marine Geology* **176**, 1-22.
- St. Louis, V. L., C. A. Kelly, É. Duchemin, J. W. Rudd and D. M. Rosenberg. 2000. «Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: a global estimate». *BioScience* **50**, 766-775.
- Straskraba, M., 1998. «Limnological differences between deep valley reservoirs and deep lakes». *Int. Rev. Ges. Hydrobiol.* **83**, 1-12.
- Strakrabova, V., Z. Brandl, J. Hrbacek, J. Kormakova, J. Seda, M. Straskraba and J. Simek. 1998. «Long term changes of bacteria, phytoplankton and zooplankton: temporal coherence between deep stratified reservoirs». *Int. Rev. Ges. Hydrobiol.* **83**, 21-30.
- Thérien, N. 1990. «Étude des enjeux environnementaux associés à l'effet de serre suite à la création de réservoirs hydroélectriques : État de l'art, pertinence de l'enjeu « effet de serre » et programme R&D et d'acquisition de données». Montreal : Vice-présidence Environnement de l'Hydro-Québec.
- Thornton, S. F. and J. McManus. 1994. «Application of organic carbon and nitrogen isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay estuary, Scotland». *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **38**, 219-233.
- Tremblay, A., J. Therrien, B. Hamlin, E. Wichmann and L. J. LeDrew 2005. «GHG emissions from boreal reservoirs and natural aquatic ecosystems». In *Greenhouse Gas Emissions - Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau, editors, p. 209 – 231. Springer Academic.
- Uhlmann, D. 1998. «Reservoirs as ecosystems». *Int. Rev. Ges. Hydrobiol.* **83**, 13-20.
- Van der Molen, D. T., R. Portielje, P. C. M. Boers and L. Lijklema. 1998. «Changes in sediment phosphorus as a result of eutrophication and oligotrophifications in lake Veluwe, The Netherlands». *Water Res.* **32**, 3281-3288.
- Weissenberger, S., É. Duchemin, S. Houel, R. Canuel and M. Lucotte. 1998. «Greenhouse gas emissions and carbon cycle in boreal reservoirs». In *Proceedings of the International Conference on Greenhouse Gas Emissions from Dams and Lakes* (December 1998, Rio de Janeiro).

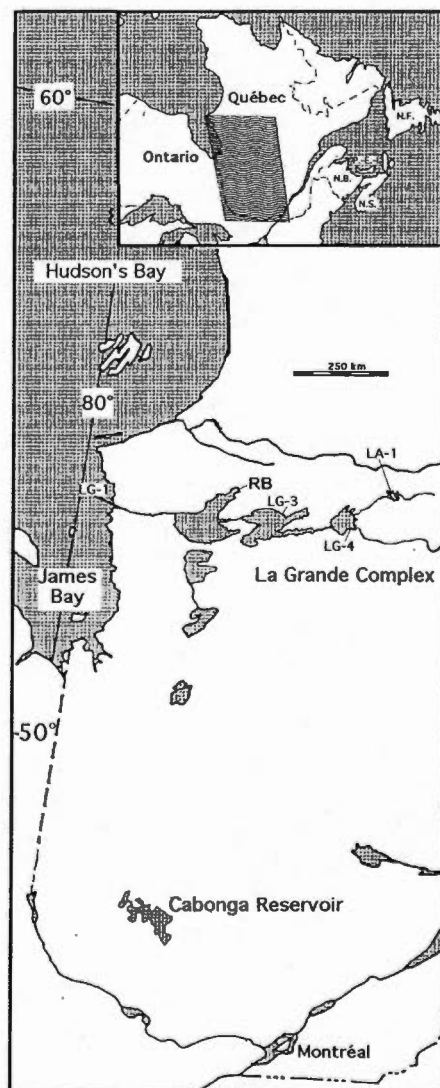


Figure 1.1: Map of the study region.

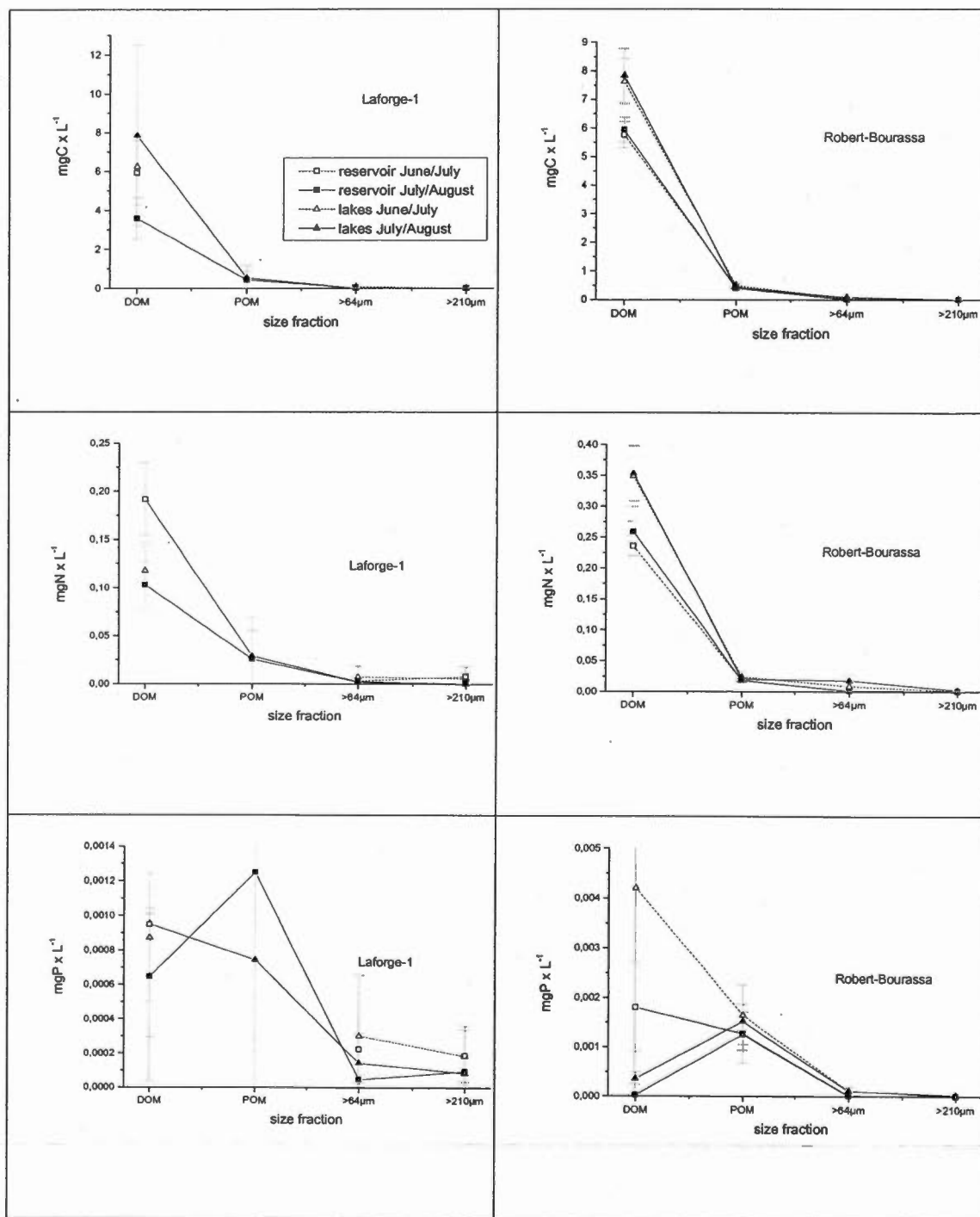


Figure 1.2: Concentrations of C, N and P in all size fractions in the LA1 and RB reservoirs and lakes.

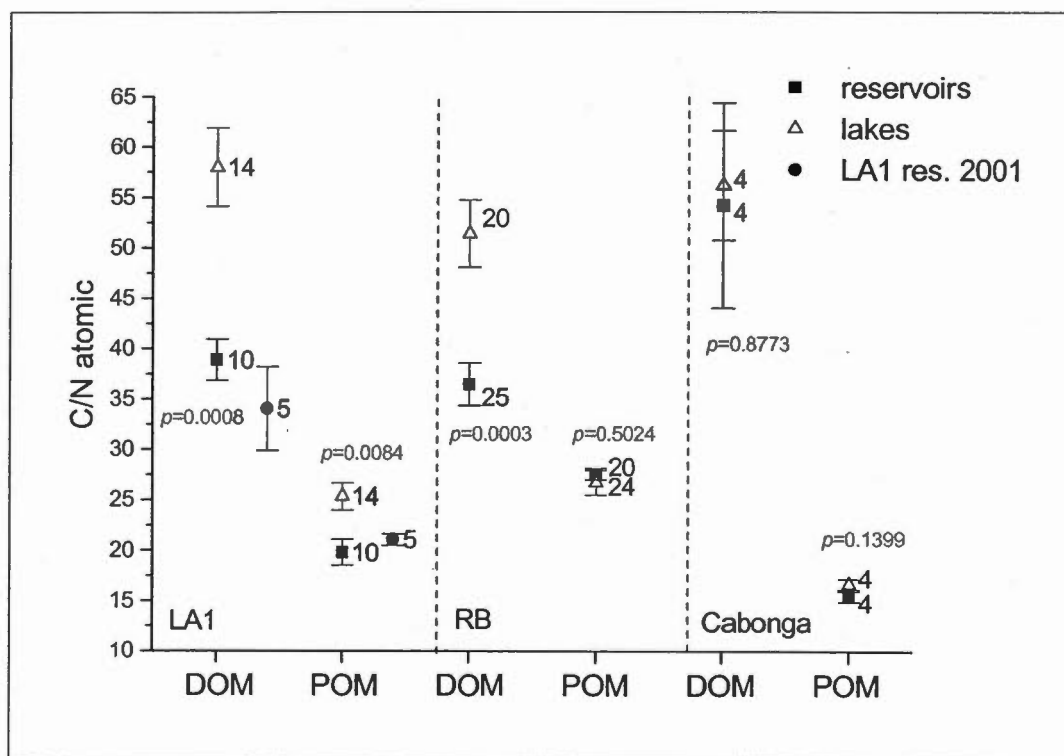


Figure 1.3: Atomic C/N ratios for DOM and POM of LA1, RB and Cabonga reservoirs and lakes.

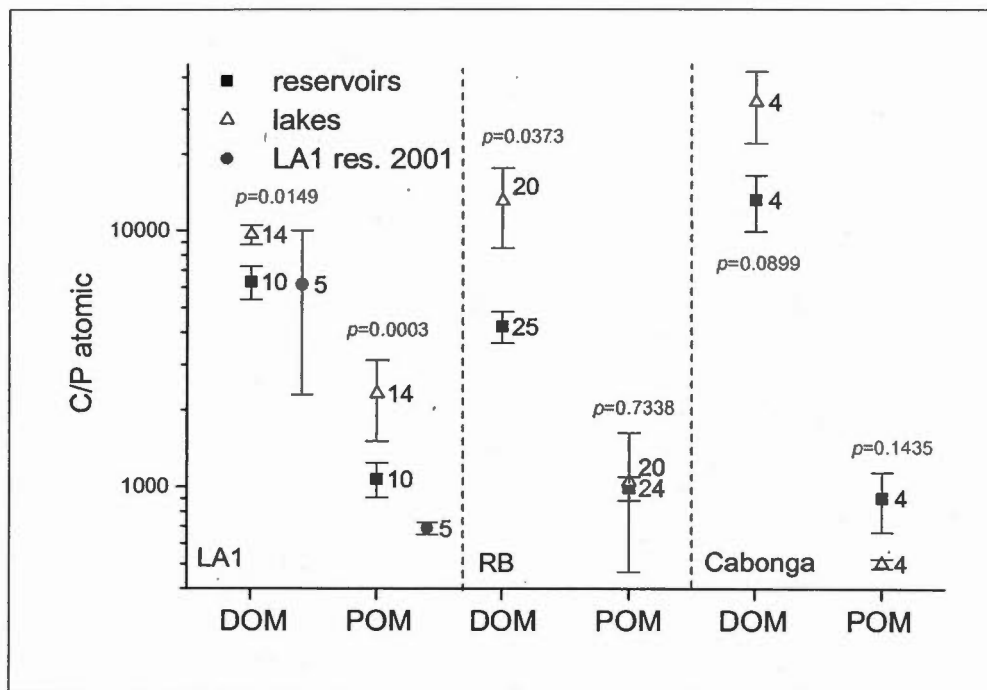


Figure 1.4: Atomic C/P ratios for DOM and POM of LA1, RB and Cabonga reservoirs and lakes.

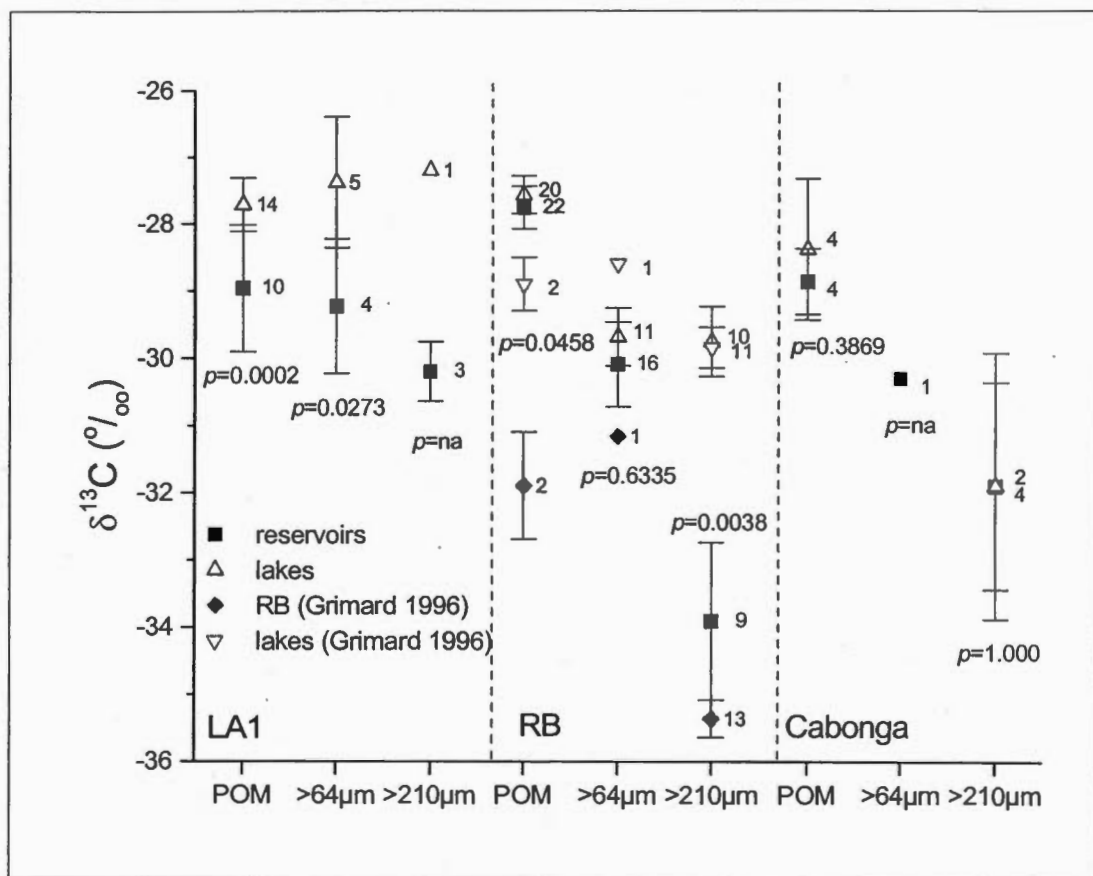


Figure 1.5: $\delta^{13}\text{C}$ values for all size fractions of reservoirs and lakes.

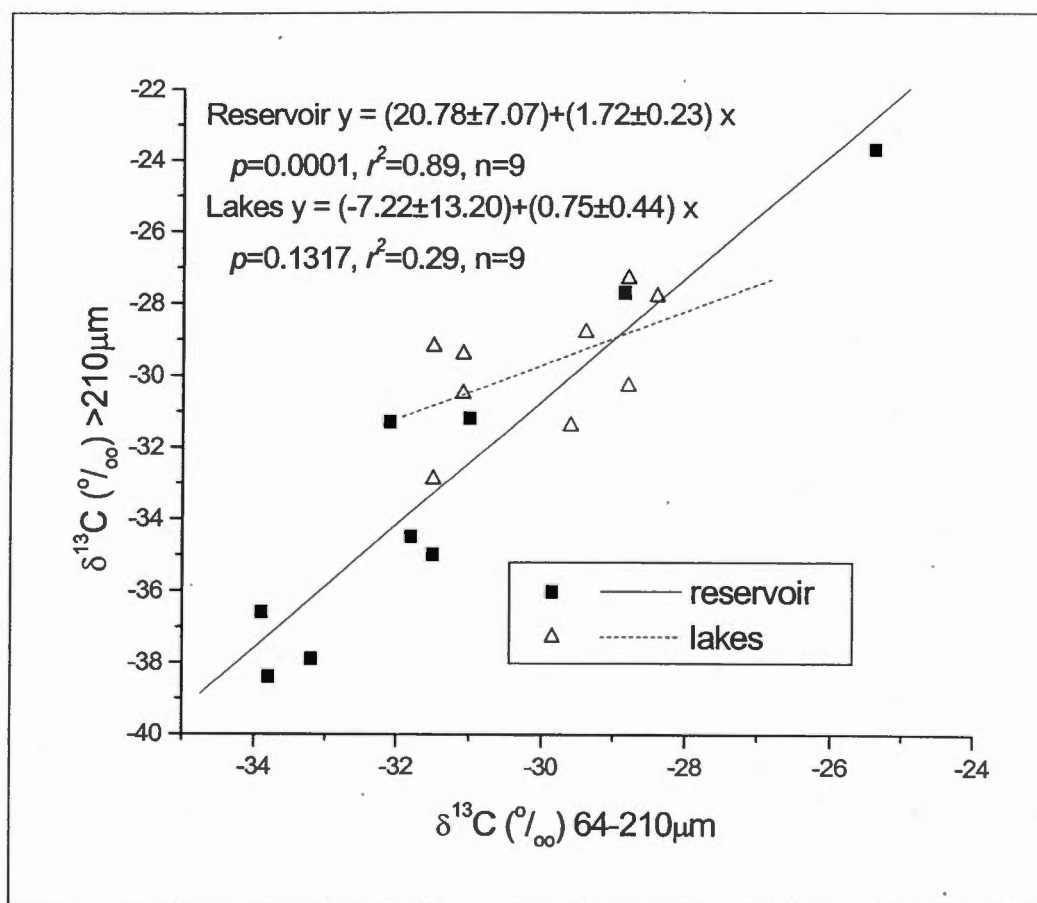


Figure 1.6: Bivariate fit of $\delta^{13}\text{C}$ of the $>210\mu\text{m}$ fraction by $\delta^{13}\text{C}$ of the $64-210\mu\text{m}$ fractions in the RB Reservoir and lakes.

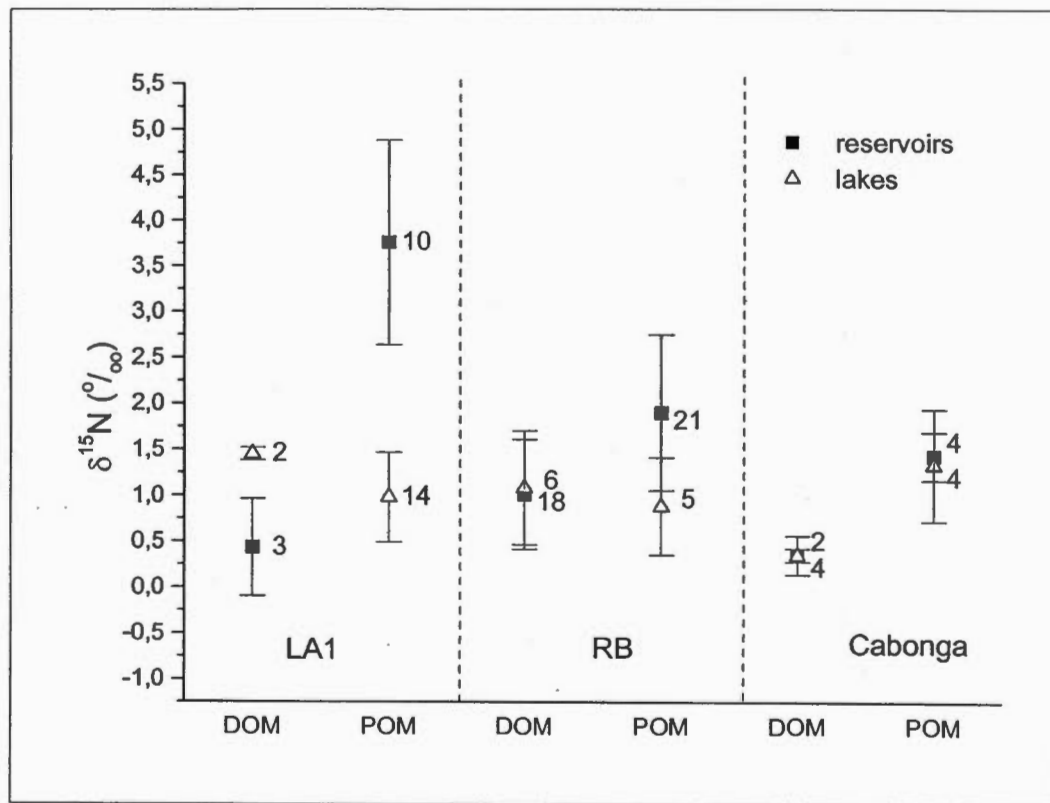


Figure 1.7: $\delta^{15}\text{N}$ values for dissolved and particulate OM of reservoirs and lakes.

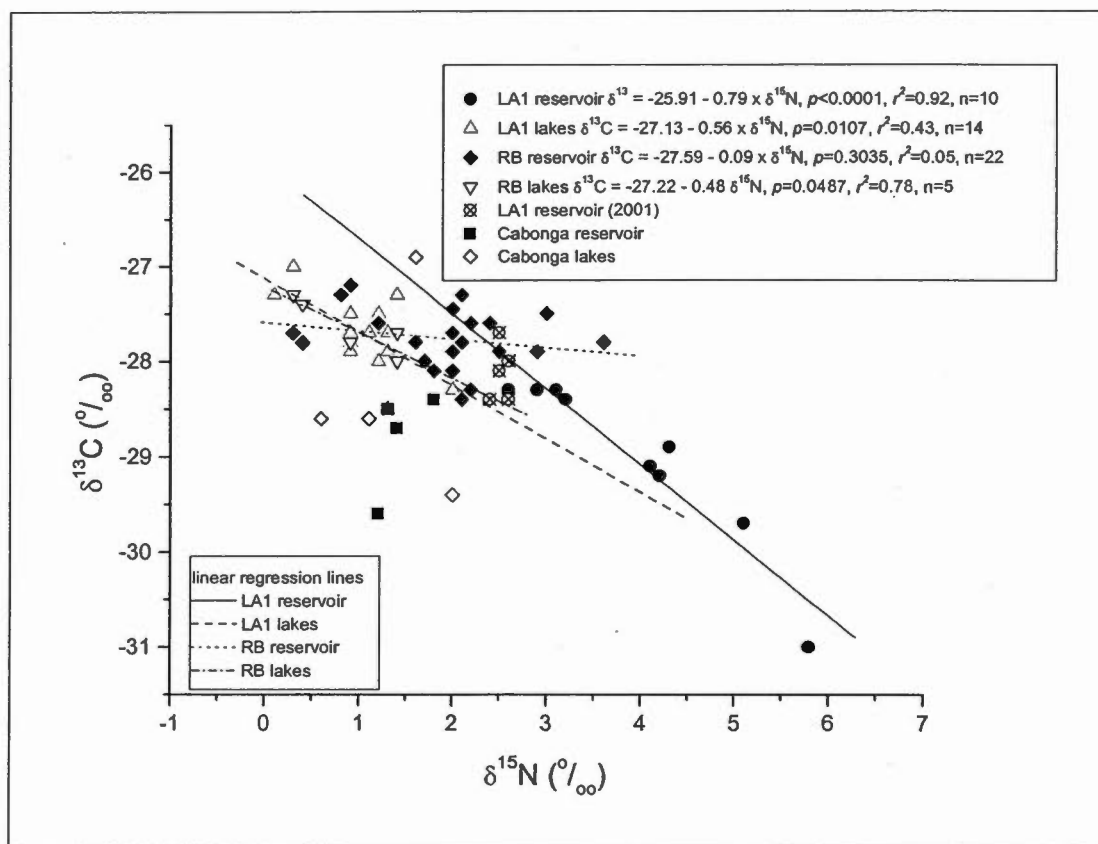


Figure 1.8: Bivariate fit of $\delta^{13}\text{C}$ by $\delta^{15}\text{N}$ for POM of LA1, RB and Cabonga reservoirs and lakes.

Table 1.1: DOC, POC, terrigenous fractions (f_{terr}) calculated (using equations 1 and 2) and terrigenous and autochthonous organic carbon concentrations (DOC_{terr} , POC_{terr} and DOC_{aut} , POC_{aut} , respectively) in the LA1, RB and Cabonga reservoirs and lakes. DOC and POC in mgC/L

	DOC	f_{terr} (C/N based)		DOC_{terr} (C/N based)		DOC_{aut} (C/N based)	
DOM	mg/l	min	max	min	max	max	min
LA1-R	4.66 ± 1.61	0.87 ± 0.05	0.90 ± 0.05	4.07 ± 1.49	4.22 ± 1.54	0.58 ± 0.33	0.44 ± 0.32
LA1-L	7.17 ± 3.66	0.97 ± 0.07	1.00 ± 0.07	6.89 ± 3.46	7.13 ± 3.58	0.28 ± 0.71	0.04 ± 0.70
p	0.0832	0.0016	0.0016	0.0426	0.0426	0.1431	
LA1-01	5.17 ± 1.33	0.82 ± 0.09	0.85 ± 0.10	4.25 ± 1.28	4.51 ± 1.35	0.99 ± 0.54	0.66 ± 0.55
RB-R	5.77 ± 1.57	0.83 ± 0.13	0.86 ± 0.14	4.91 ± 1.88	5.12 ± 1.99	0.86 ± 0.47	0.57 ± 0.56
RB-L	8.33 ± 2.85	0.92 ± 0.08	0.98 ± 0.09	7.72 ± 2.86	8.18 ± 3.03	0.58 ± 0.58	0.15 ± 0.63
p	0.0005	0.0089	0.0089	0.0003	0.0003	0.0218	0.0218
Cab-R	5.04 ± 2.06	0.93 ± 0.08	0.97 ± 0.09	4.70 ± 1.87	4.86 ± 1.94	0.34 ± 0.45	0.18 ± 0.44
Cab-L	5.87 ± 1.61	0.97 ± 0.05	1.00 ± 0.05	5.73 ± 1.79	5.93 ± 1.86	0.14 ± 0.20	-0.06 ± 0.26
p	0.5486	0.5051	0.5051	0.4567	0.4567	0.3890	0.3890
POM	POC	f_{terr} (C/N based) §1		POC_{terr} (C/N based)		POC_{aut} (C/N based)	
LA1-R	0.43 ± 0.42	0.56 ± 0.14	0.58 ± 0.14	0.26 ± 0.20	0.26 ± 0.21	0.18 ± 0.22	0.17 ± 0.21
LA1-L	0.53 ± 0.61	0.70 ± 0.10	0.72 ± 0.10	0.34 ± 0.32	0.35 ± 0.33	0.19 ± 0.30	0.18 ± 0.28
p	0.7523	0.0086	0.0086	0.6047	0.6047	0.9339	0.9339
LA1-01	0.72 ± 0.47	0.62 ± 0.03	0.64 ± 0.03	0.44 ± 0.28	0.46 ± 0.29	0.28 ± 0.20	0.26 ± 0.19
LA1-98	na	0.46 ± 0.16	0.48 ± 0.16	na	na	na	na
RB-R	0.43 ± 0.24	0.75 ± 0.04	0.78 ± 0.05	0.32 ± 0.20	0.33 ± 0.20	0.11 ± 0.05	0.10 ± 0.05
RB-L	0.47 ± 0.26	0.73 ± 0.09	0.75 ± 0.09	0.33 ± 0.16	0.34 ± 0.17	0.14 ± 0.11	0.13 ± 0.10
p	0.7067	0.2060	0.2060	0.9195	0.9195	0.3382	0.3382
Cab-R	0.24 ± 0.22	0.41 ± 0.06	0.42 ± 0.06	0.11 ± 0.12	0.11 ± 0.12	0.13 ± 0.11	0.13 ± 0.10
Cab-L	0.19 ± 0.05	0.47 ± 0.04	0.49 ± 0.05	0.09 ± 0.04	0.09 ± 0.04	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01
p	0.7805	0.1494	0.1494	0.8540	0.8540	0.6968	0.6968
Cab98	na	0.10 ± 0.08	0.20 ± 0.21	na	na	na	Na
	POC	f_{terr} ($\delta^{13}C$ based) §2		POC_{terr} ($\delta^{13}C$ based)		POC_{aut} ($\delta^{13}C$ based)	
LA1-R	0.43 ± 0.42	0.36 ± 0.30	0.71 ± 0.21	0.18 ± 0.10	0.33 ± 0.26	0.25 ± 0.32	0.10 ± 0.16
LA1-L	0.53 ± 0.61	0.76 ± 0.12	1.00 ± 0.09	0.42 ± 0.54	0.54 ± 0.66	0.11 ± 0.09	-0.01 ± 0.06
p	0.7527	0.0001	0.0001	0.3632	0.5141	0.2744	0.0949
LA1-01	0.72 ± 0.47	0.63 ± 0.10	0.90 ± 0.07	0.48 ± 0.41	0.67 ± 0.50	0.24 ± 0.07	0.05 ± 0.04
LA1-98	na	0.53 ± 0.54	0.84 ± 0.38	na	na	na	Na
RB-R	0.43 ± 0.24	0.75 ± 0.10	0.99 ± 0.07	0.34 ± 0.21	0.44 ± 0.25	0.09 ± 0.06	-0.01 ± 0.03
RB-L	0.47 ± 0.26	0.81 ± 0.09	1.03 ± 0.06	0.37 ± 0.20	0.48 ± 0.26	0.10 ± 0.08	-0.01 ± 0.03
p	0.7067	0.0402	0.0402	0.6612	0.6763	0.8798	0.7609
Cab-R	0.22 ± 0.20	0.38 ± 0.16	0.73 ± 0.11	0.09 ± 0.12	0.17 ± 0.17	0.13 ± 0.09	0.05 ± 0.04
Cab-L	0.19 ± 0.05	0.54 ± 0.35	0.84 ± 0.24	0.13 ± 0.14	0.18 ± 0.12	0.06 ± 0.09	0.01 ± 0.07
p	0.8505	0.3869	0.3869	0.7150	0.9233	0.4085	0.3051
Cab98	na	-0.30 ± 0.46	0.26 ± 0.32	na	na	na	Na

§1 min with organic horizon C/N ratio, max with inorganic horizon C/N ratio as

allochthonous C/N end-member. §2 min with -30‰ , max with -32‰ as

autochthonous $\delta^{13}C$ end-member.

Table 1.2: Correlation of organic matter indicators and biological parameters:
 Chlorophyll a Chl.a ($\mu\text{g}\times\text{L}^{-1}$), areal gross production AGP ($\text{mgC}\times\text{m}^{-2}\times\text{d}^{-1}$), areal
 respiration AR ($\text{mgC}\times\text{m}^{-2}\times\text{d}^{-1}$), bacterial abundance A(bact) ($\text{cell}\times\text{ml}^{-1}$) and bacterial
 production P(bact) ($\mu\text{gC}\times\text{L}^{-1}\times\text{d}^{-1}$). ns = non significant

DOM	LA1 (n=28)				RB (n=43)				
	Chl.a	AGP	AR	A(bact)	Chl.a	AGP	AR	A(bact)	P(bact)
	r^2 (p)	r^2 (p)	r^2 (p)	r^2 (p)	r^2 (p)	r^2 (p)	r^2 (p)	r^2 (p)	r^2 (p)
C/N	0.35 (0.0016)	0.23 (0.0138)	0.13 (0.0583)	ns	ns	0.11 (0.0269)	0.10 (0.0343)	ns	ns
C/P	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
DOC _{aut} (min)	0.20 (0.0236)	ns	ns	ns	ns	0.15 (0.0124)	ns	ns	ns
DOC _{aut} (max)	0.21 (0.0186)	ns	ns	ns	ns	0.11 (0.0300)	ns	ns	ns
POM	LA1 (n=28)				RB (n=43)				
C/N	0.11 (0.0831)	0.14 (0.0620)	0.16 (0.0353)	ns	ns	ns	ns	ns	ns
C/P	0.21 (0.0150)	0.11 (0.0944)	ns	0.28 (0.0054)	ns	ns	ns	ns	ns
$\delta^{13}\text{C}$	ns	0.15 (0.0484)	0.40 (0.0003)	ns	ns	ns	ns	ns	ns
$\delta^{15}\text{N}$	0.18 (0.0257)	0.39 (0.0006)	0.46 (<0.0001)	ns	ns	ns	0.13 (0.0248)	ns	0.09 (0.0642)

Table 1.3: Extrapolated food sources and terrigenous content of POM and the 64-210 μm fraction using equations (3) and (4) for fractionation and equation (5) for the terrigenous percentage of POM and the 64-210 μm fraction

		LA1		RB		Cabonga	
$\delta^{13}\text{C}$		Reservoir	Lakes	Reservoir	Lakes	Reservoir	Lakes
POM		-29.0	-27.7	-27.8	-27.6	-28.9	-28.4
64-210 μm		-29.2	-27.4	-30.1	-29.7	-30.3	na
>210 μm		-30.2	-27.2	-33.9	-29.8	-31.9	-31.9
Food with F=0.2		-30.4	-27.4	-34.1	-30.0	-32.1	-32.1
Food with F=0.5		-30.7	-27.7	-34.4	-30.3	-32.4	-32.4
Food with F=1		-31.2	-28.2	-34.9	-30.8	-32.9	-32.9
Equation of Fry and Sherr (1984)		-31.7	-28.4	-35.8	-31.2	-33.6	-33.6
%terr. in POM	min	53.3	>100	99.1	>100	72.7	84.5
	max	68.4	98.5	99.3	>100	79.6	88.4
%terr. in 64-210 μm	min	43.3	>100	62.7	12.0	40.9	na
	max	61.6	>100	70.5	43.2	55.8	na

CHAPITRE II

TRANSFER AND ALTERATION OF TERRIGENEOUS ORGANIC MATTER BETWEEN SOILS AND AQUATIC SYSTEMS – LIGNIN BIOMARKERS IN LEACHATES FROM BOREAL FOREST SOILS

Sebastian Weissenberger*, Marc Lucotte, Jean - François Ouellet, Stéphane Houel,
Hugo Poirier

Institut des Sciences de l'Environnement
Université du Québec à Montréal
C.P. 8888, Succursale Centre-Ville
H3C 3P1 Montréal, Qc
Canada

* corresponding author

To be submitted for publication in *Geochimica Cosmochimica Acta*.

2.1 Acknowledgments

This research was in part funded by a CRSNG/HQ/UQAM strategic research fund. The authors wish to acknowledge the financial support of J.-F. Ouellet by ICI Environment and of S. Weissenberger by the GEOTOP, the Fondation de l'UQAM and the Institut des Sciences de l'Environnement. The authors wish to thank R. Davidson and C. Vasseur for their methodological advice with the leaching experiments and Mike Perdue for advice regarding the operation of the RealSoft portable reverse osmosis system.

2.2 Résumé

La lixiviation constitue le lien entre la matière organique des sols et la matière organique dissoute aquatique. Ce chapitre décrit des expériences de lixiviation sur des sols forestiers boréaux des bassins versants des réservoirs Laforge-1 et Robert-Bourassa entreprises afin d'étudier l'effet de la lixiviation sur les concentrations et rapports des biomarqueurs moléculaires de la lignine et de comparer ceux-ci dans des lixiviats fraîchement préparés et dans la matière organique aquatique des deux réservoirs et de lacs environnants. La lixiviation altère les rapports C/V, S/V ainsi qu'acides sur aldéhydes, tandis que les rapports 3,5Bd/V et P/(V+S) sont mieux conservés. Les changements de concentrations et rapports de biomarqueurs observés peuvent, en absence de sources autochtones pour ces biomarqueurs, être expliqués par une combinaison de trois facteurs. Premièrement, la différente solubilité des composés ligneux et non ligneux ainsi que des précurseurs des différents biomarqueurs peut induire des changements de concentrations et de rapports de biomarqueurs au cours de la lixiviation. Deuxièmement, la dégradation des précurseurs de biomarqueurs dans la colonne d'eau mène à une perte de signal ainsi qu'à des changements dans les rapports de biomarqueurs, dus à une différente stabilité diagénétique des familles de biomarqueurs. Troisièmement, la dégradation préférentielle de composés non ligneux mène à une augmentation des concentrations de biomarqueurs. Les concentrations de biomarqueurs et les rapports C/V, S/V ainsi qu'acide sur aldéhyde indiquent que la matière organique dans la colonne d'eau est hautement dégradée en comparaison à celle de lixiviats récemment préparés. La matière organique dissoute d'origine terrigène est donc soumise à une dégradation importante, en apparence plus prononcée dans les réservoirs que dans les lacs.

2.2 Abstract

Leaching constitutes the link between soil OM and aquatic DOM of terrigenous origin. We performed leaching experiments with boreal forest soils from the watersheds of the Laforge-1 and Robert-Bourassa reservoirs in order to investigate the effect of leaching on the lignin biomarker signatures of organic matter and further compared leachates to organic matter of the water column of the two reservoirs and nearby lakes. It appears that leaching induces large changes in C/V, S/V and acid to aldehyde ratios, while 3.5Bd/V and P/(V+S) are better conserved. Changes in biomarker concentrations and ratios can be explained by a combination of three factors, considering that the presence of autochthonous precursors for biomarkers can likely be excluded. The first factor is the different solubility of lignin and non-lignin compounds upon leaching of forest soils, which can alter biomarker concentrations and ratios. The second factor is the degradation of lignin precursors in the water column leading to a lignin biomarker signal loss. The third factor is the preferential degradation of non-lignin compounds leading to an increase in carbon-normalized biomarker concentrations. The diagenetic stability varies amongst the biomarker families, which can be explained by structural elements in relation with the degradation mechanisms. Compared to soils leachates, organic matter in the water column appears highly degraded, as shown by biomarker concentrations and acid to aldehyde, C/V and S/V ratios. Those findings speak for an extensive degradation and mineralization of terrigenous organic matter in those aquatic environments, which appears more pronounced in reservoirs than in lakes.

2.3 Introduction

Lignin biomarkers have been used to recognize and sometimes quantify terrestrial components to dissolved aquatic organic matter in oceans (Meyers-Schulte and Hedges, 1986; Louchouart *et al.*, 2000), lakes and rivers (Prah *et al.*, 1994; Ertel *et al.*, 1984; Louchouart *et al.*, 2000; Hedges *et al.*, 1986) as well as sediments on continental margins and in the deep oceans (Bergamaschi *et al.*, 1997; Ertel and Hedges, 1984, 1985; Prah *et al.*, 1994; Hedges and Mann, 1979) or boreal reservoirs (Houel *et al.*, 2006; submitted). They are very useful in recognizing organic matter of terrigenous origin in a given organic matter pool but a quantitative assessment is bestowed with a number of difficulties. For one, soil and vegetation biomarker signatures differ, meaning that biomarker ratios used for the identification of particular types of vegetation, usually obtained from woody or non-woody plant tissues, can not necessarily be transposed to soil signatures. Furthermore, the equivalence of biomarker concentrations in the originating soils or vegetation and in run-off water cannot be assumed *a priori*. And once the terrigenous organic matter has entered the aquatic systems, the specific signature of lignin biomarkers may be altered through various alterations to their molecular structure via bacterial (Moran and Hodson, 1994) or photochemical processes (Louchouart *et al.*, 2000; Opsahl and Benner, 1994).

So far, values for percolation water of purely terrestrial origin entering the aquatic system were not available. Various plant and wood incubation experiments have been performed (Moran and Hodson, 1994; Opsahl and Benner, 1995), but to our knowledge there are no studies on biomarker content of soil percolation water, which is the main source for terrigenous dissolved organic matter (DOM) in aquatic systems.

Therefore, we performed leaching experiments with podzolic forest soils sampled in the drainage basin of two boreal reservoirs of the La Grande complex in the Quebec mid-north. Biomarker profiles in those soils were extensively characterized in a previous study (Houel, 2003). We will compare biomarker concentrations in the forest soils, in leachates from those forest soils and in DOM of the two reservoirs as well as adjacent lakes. This will provide information about the mobility of the lignin biomarkers relative to overall soil organic matter and the relative mobility of the different biomarkers, which is important when biomarker ratios are used as indicators of sources or of diagenetic state. The comparison of

biomarker concentrations and ratios of leachates with those of reservoir and lake water will show how well the biomarker signature is preserved in aquatic environments and which degradation processes affect them.

The ultimate goal is to improve our understanding of the behavior of lignin biomarkers as proxies for that of terrestrial OM, in aquatic environments and thus enable us to use them in studies on the carbon cycle of lakes and reservoirs in the context of the ongoing research on greenhouse gas emissions and mechanisms responsible for them. Although a significant body of GHG emission measures has been accumulated over the years (reviews in St. Louis *et al.*, 2000 and Duchemin *et al.*, 2002), the mechanisms leading to GHG emissions and the origin of the carbon emitted as CO₂ or CH₄ remain disputed. Theoretical considerations (Duchemin *et al.*, 1996; Weissenberger *et al.*, 1999) and investigations on flooded soils (Houel *et al.*, submitted) indicate that, in addition to flooded soils, allochthonous organic carbon contributes to those emissions. The information about the behavior of biomarker concentrations and ratios upon leaching from forest soils and upon subsequent degradation in the aquatic media obtained here will be used to evaluate the contribution of terrestrial DOM washed into lakes and two reservoirs via lignin biomarkers.

2.4 Methods

2.4.1 Samples

The soils used in this experiment were collected by Houel (2003) in the Quebec mid-north. One site is located close to the Laforge-1 (LA1) reservoir, the other near the Robert-Bourassa (RB) reservoir. Both are podzolic forest soils. Soil profiles are characterized by a sharp decline of %C around cm 6-12 delimiting the organic and inorganic horizons. According to the Canadian soil classification system (Agriculture Canada, 1998), the organic horizon is defined as having >17%C and the inorganic horizon as having <17%C. Atomic C/N ratios are very high in the first 2-3 cm (40-120), then decline from 40-60 in the organic horizon to less than 40 in the inorganic horizon. For the leaching experiments, one centimeter slices from the organic and inorganic horizons of three cores from the LA1 and two cores from the RB reservoir were used (table 2.1). Prior to use, soils were stored at -20°C in the dark. They were neither homogenized nor dried in order to preserve the soil structure intact.

Sampling of reservoir and lake water column OM was conducted during two sampling periods in June/July and July/August 2000 for the Laforge-1 Reservoir and adjacent lakes and June/July and July/August 2001 at the Robert-Bourassa Reservoir and adjacent lakes (location of sampling sites see chapter 1).

Organic matter (OM) from 100 L of lake/reservoir water was collected at mid-depth of the water column, but no deeper than 8 m. For some deep sites, an additional sample was taken in the middle of the photic zone. After removing the $>0.45\ \mu\text{m}$ fraction through gravitational and tangential flow filtration, dissolved organic matter (DOM) was concentrated to about 8 L by reverse osmosis (PRO/IIS from Real Soft) following removal of cations by a Biorad Chelex 100 resin (functional group $\text{R-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$) and neutralisation with NaOH. All samples were stored at -20°C and freeze-dried prior to analysis.

2.4.2 Leaching experiments

Leaching experiments were performed according to a protocol by R. Davidson and C. Vasseur (Davidson, pers. comm.). Between 18 and 122 g of soil were leached with 1 L 0.005M K_2SO_4 solution, to reproduce natural precipitation water. The soils were placed over a fiberglass bed in a container whose bottom was replaced by a glass fiber $0.5\ \mu\text{m}$ filter in order to collect percolating DOM. Experiments were performed at room temperature. Soils and leachates were shielded from light for most of the procedure. The K_2SO_4 solution was slowly (1h) leached through a syringe placed 15 cm above the soil. DOC concentrations in percolating water in a test run were 17.86 mg/L for the first 100 ml and 11.36 mg/L for the second 100 ml, using 15.772g of the LA1 core 2, 10-11 cm horizon. DOM concentrations and yields were not calculated specifically in the other experiments, but concentrations exceeded 10 mg OC per liter in every run.

2.4.3 Analytic methods

Atomic C/N ratios were analyzed using a NC 2500 Carlo-Erba elemental analyser. Divergence between replicates is 2 to 4%.

Prior to analysis, soils were freeze-dried and mechanically homogenized. Leachates were freeze-dried. Lignin biomarkers in soils and leachates were extracted using the mild

CuO oxidation method as described in Houel (2003) and analyzed on a Varian GC-MS. Compounds were identified using known reference spectra. Cinnamic acid was used as internal reference.

2.4.4 Summary of abbreviations for biomarker compounds and ratios

S = syringyl compounds (Sl, Sn, Sd respectively aldehydic, ketonic and acidic forms)

V = vanillyl compounds (Vl, Vn, Vd)

C = cinnamyl compounds (Cd = p-coumaric acid, Fd = ferulic acid)

$\Sigma S = Sl + Sn + Sd$, likewise for ΣV , ΣC and ΣP

P = p-substituted phenols (Pl, Pn, Pd)

3,5Bd = 3,5-dihydroxybenzaldehyde.

$\lambda = \Sigma C + \Sigma S + \Sigma V$

$P_x = P_n / (P_l + P_d)$

$(Ad/Al)_v$, $(Ad/Al)_s$ = acid to aldehyde ratios (V and S families)

2.5 Results

2.5.1 Comparison soils - leachates

Most biomarker concentrations decrease from soils to leachates (tables 2.2 and 2.3), except those of the S family, which increase drastically in some leachates. In the case of the LA1 organic horizon, this leads to a slight increase in λ . In the RB organic horizon, 3,5Bd and P concentrations are similar in soils and leachates.

As a result of those changes in biomarker concentrations, S/V ratios increase sharply from leachates to soils, except in the RB organic horizon (figure 2.1). C/V ratios are variable, ranging from 1.61 to 0.34 times soil values (figure 2.1). Part of this variation stems from the fact that Cd and Fd concentrations in leachates are low and sometimes below the detection limit. The C/V vs. S/V signature of soil organic matter becomes lost in the leaching process (figure 2.1), and is not a reliable indicator of the origin of organic matter.

3,5Bd/V and P/(V+S) ratios of RB leachates are close to soil values, those of LA1 leachates lower (figure 2.2). The position on the 3,5Bd/V vs. P/(V+S) plot, an indicator of soil horizon (Houel, 2003) is well conserved from soils to leachates, with the exception of the inorganic LA1 horizon leachate (figure 2.2).

Acid to aldehyde ratio decrease from soils to leachates in the LA1 samples but increase in most RB samples. The decrease from LA1 soils to leachates must however be considered with caution. In the organic horizon, acid to aldehyde ratios increase in one leachate but decrease in the other. In the inorganic leachates, Sd could be detected in only one of the three samples. The soil value of 3.77 for the $(Ac/Al)_v$ ratio, measurable in only one of the samples, is considerably higher than mean values found by Houel (2003). Using the latter value, the $(Ac/Al)_s$ ratio would increase by 1.10 from soils to leachate in the LA1 inorganic horizon.

2.5.2 Comparison leachates – lake and reservoir water

Biomarker concentrations and ratios in water column OM in the LA1 and RB regions are similar, except the $(Ac/Al)_s$ ratios, which are higher in the RB than in the LA1 water bodies (tables 2.2 and 2.3). λ , S, V and C concentrations in water column OM are lower than in leachates, except for the inorganic LA1 leachates, characterized by low biomarker concentrations. P and 3,5Bd concentrations on the other hand are higher in water column OM than in leachates. In the case of P, only Pn concentrations are clearly higher in water column OM, which is also reflected in higher Px ratios. Within the C family, Fd concentrations decrease more than Cd concentrations, leading to higher Cd/Fd ratios in water column OM. C/V and S/V ratios are lower and 3,5Bd/V and P/(V+S) ratios higher in water column OM than in leachates (figures 2.1 and 2.2). $(Ac/Al)_s$ and $(Ac/Al)_v$ ratios are higher in water column OM than in leachates, except the $(Ac/Al)_v$ ratios in the LA1 reservoir and lakes. For the latter, the explanation may lie in the high $(Ac/Al)_v$ ratios of the soils used in this experiment (1.37 ± 0.28 in the organic and 3.77 ± 1.44 in the inorganic horizon), when compared to average values in Houel (2003) (0.56 ± 0.25 in the organic and 1.31 ± 0.54 in the inorganic horizon).

2.6 Discussion

The transition from soil OM to leachates is mainly driven by the mobility of the biomarker precursors whereas the comparison of freshly prepared leachates and water column OM testifies of diagenetic processes.

2.6.1 Relative mobility of lignin biomarker precursors in leached soils

Leaching experiments show that lignin is not the most soluble component of soil organic matter. The total concentration of the analyzed lignin biomarkers ($\lambda+3,5\text{Bd}+\text{P}$) in leachates is only 61% to 87% of that in the original soils and only 15% in the case of the LA1 inorganic horizon. Guggenberger *et al.* (1994) suggest that the solubility of lignin compounds may be related to their oxidative state since the oxidation of large scarcely soluble polymers produces smaller more soluble compounds (Colberg, 1988). As the RB organic horizon is more degraded than its LA1 counterpart (Houel, 2003), higher biomarker concentrations would be expected in leachates of the first according to the hypothesis of Guggenberger *et al.* (1994). This is the case for P and V, but the reverse is true for S and C, λ and total lignin biomarkers ($\lambda+3,5\text{Bd}+\text{P}$). Overall, a link between degradation state and solubility cannot be observed in our data. It could also be that degradation enhances the solubility of all soil components, in which case biomarker concentrations, which are relative to total organic matter, would not be affected. The increase in (Ad/Al) ratios observed in several leachates must be attributed to a different solubility of compounds containing COOH functional group compared to non-polar aldehydic groups. Opsahl and Benner (1995) point out that acids are often linked to lignin by easily cleavable ester bonds, which is not the case of aldehydes.

2.6.2 Diagenetic processes in the water column

The differences in biomarker concentrations and ratios between leachates and water column values can be due to several factors. If biomarker concentrations and ratios are to be used to follow the fate of organic matter in lakes and reservoir water columns, those have to be identified and understood. Four factors have to be considered for the evolution of biomarker concentrations from leachates to water column: possible other autochthonous or allochthonous sources for the measured biomarkers, "dilution" of the terrigenous signal by

autochthonous organic matter, degradation of non-lignin compounds of terrigenous origin and degradation of lignin compounds. Degradation of lignin compounds and dilution by autochthonous organic matter leads to a decrease in biomarker concentrations, degradation of other terrigenous components and non-soil sources of biomarkers leads to an increase in observed biomarker concentrations. Biomarker concentrations and ratios allow us to obtain information on all these factors.

2.6.2.1 Possible other autochthonous or allochthonous sources

If other biomarker sources were present, leachates would not be representative of biomarker precursors inputs into the aquatic system. The presence of non vascular plant or soil sources is documented for Pl and Pd (Hedges *et al.*, 1988; Gofñi and Hedges, 1995; Ertel *et al.*, 1986) as well as 3,5Bd (Prahl *et al.*, 1994). Since Pn/(Pl+Pd) ratios are larger in the water column than in leachates, an autochthonous source of Pl or Pd can be excluded and, since the behaviour of P and 3,5Bd is similar, the presence of an autochthonous source for 3,5Bd is also very unlikely.

Even in the absence of autochthonous sources, soil leaching is not the only route for organic matter into aquatic milieus: leaf fall, debris and pollen, especially the latter having a very different biomarker signature from soils (Hu *et al.*, 1999.). Leaf fall can be disregarded in this case since almost all vegetation is coniferous in our study area. Pollen is characterized by extremely high C/V values (35 and 13 for *Picea glauca* and *Picea mariana*) and the C family consists almost entirely of Cd with little or no Fd (Hu *et al.*, 1999). In our case, C/V ratios are much lower in the LA1 reservoir and lake water column than in the leachates, while Cd/Fd ratios are about twice as high on average. In the RB lakes and reservoir water columns, C/V are of the same order than leachates and similar to the LA1 water column while Cd/Fd ratios are three times as high as in leachates and also higher than in the LA1 water columns. Even though high Cd/Fd ratios, especially in the RB region, suggest a possible contribution of pollen, the low C/V ratios speak against sizeable pollen input. The high Cd/Fd ratios can also explained by the superior diagenetic stability of Cd compared to Fd, as documented in Haddad *et al.* (1992).

Another source of OM to the aquatic systems is wetlands. Forest soils represent 90% of the vegetation cover, 10% being bogs and fens (Poulin Thériault-Gauthier & Guillemets, 1993), which release proportionally larger amounts of DOM than forest soils. The biomarker signature of this DOM may be very different, as is indicated by values obtained for water adjacent to floating peat mats by Montgomery (2000) in which fine particulate matter had S/V ratios around 2.3 and C/V ratios around 0.6, both higher than other particulate matter in that study. As both S/V and C/V values are lower in water column DOM than in leachates, a sizeable contribution of peat organic matter does not fit our observations, unless it is degraded and its C/V and S/V ratios have decreased substantially.

2.6.2.2 “dilution” and degradation processes based on lignin concentrations

The decrease of total lignin content from leachate to water column OM can be attributed either to degradation of their lignin precursors or to “dilution” by autochthonous OM. The dilution effect is stronger in reservoirs, since the terrigenous fraction of OM is lower in them than in lakes, as indicated by C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic signatures (chapter 1). Countercurrent to those two factors, preferential degradation of non-lignin terrigenous OM would lead to an enrichment of lignin biomarkers, which is observed in both reservoirs compared to nearby lakes (chapter 3) and has also been observed in flooded soils in both reservoirs (Houel, 2003). It has previously been pointed out that polysaccharides are more degradable than lignin (Moran and Hodson, 1994) and in the below-ground diagenesis of *S. alterniflora*, an increase in λ due to the preferential loss of polysaccharides was observed (Benner *et al.*, 1991). Extremely low C/N ratios of humic acids extracted from leaves suggest a preferential extraction of proteins or pigments (Ertel and Hedges, 1985), other non lignin components of soil and vegetation OM.

Therefore, since an accumulation of lignin in terrigenous OM occurs over time, the smaller lignin concentrations in water column OM compared to leachates must result either from dilution by terrigenous OM or by a loss of recognizable lignin signal caused by lignin degradation. The change in lignin concentrations of terrigenous OM in the water column compared to leachates can be evaluated by normalizing water column biomarker concentrations with respect to terrigenous OM rather than total OM using C/N ratios to

determine the terrigenous fraction (chapter 1). Biomarker concentrations normalized to terrigenous OC (λ_{terr}) are obtained according to equation 1 as explained in chapter 1 (same for C, S, V, P and 3,5Bd).

$$\lambda_{terr} = \lambda / f_{terr}, \text{ with } f_{terr} = ([C/N]^{-1} - [C/N]_{aut}^{-1}) / ([C/N]_{terr}^{-1} - [C/N]_{aut}^{-1}) \quad (\text{equation 1})$$

where C/N_{terr} and C/N_{aut} are the terrigenous and autochthonous end-member values.

Values calculated in this way (table 2.4) reveal changes in composition between water column terrigenous OM and leachates. These changes reflect the diagenetic stability of lignin components: λ , C, S and V concentrations decrease while P and 3,5Bd concentrations increase. The sum of all identified lignin biomarkers concentrations ($\lambda + P + 3,5Bd$) increases. The observed changes are therefore a sign of the accumulation of more recalcitrant lignin compounds in residual organic matter during degradation of organic matter. In the LA1 and RB regions, 3,5Bd and P precursors are the most recalcitrant, while C and S precursors are the least recalcitrant. Higher diagenetic stability of V and P compared to S and C has been observed in several studies on plant decomposition (Benner *et al.*, 1991; Haddad *et al.*, 1992; Hedges and Weliky, 1989; Hedges *et al.*, 1988), the decrease of biomarker concentrations from leachates to water column values is therefore consistent with the degradation of lignin compounds in water bodies.

The relative stability of the lignin biomarker precursors appears to be related to the molecular structure of the biomarkers. The C family is characterized by potentially reactive unsaturated side chain. The greater stability of Cd with respect to Fd as well as the stability order $P > V > S$ follow the presence of methoxy substituents on the aromatic ring. 3,5Bd, which is the diagenetically most stable phenol, possesses no methoxy substituent. However, the reactivity of lignin biomarker precursors is also determined by its position within the lignin polymers.

The preferential loss of C (Fd and Cd) upon decomposition has also been explained by the fact that in plant tissues, these, as other acids, are present in the form of ester-bound phenols, defined as the phenols removed by 1N NaOH hydrolysis (Opsahl and Benner, 1995). The higher stability of V and Fd over P and Cd in the degradation of conifer needles is explained in the same way by Hedges and Weliky (1989). Vanillyl phenols are bound to lignin polymers primarily via stable C-C and ether bonds whereas acidic phenols are often

bound to lignin and other carbohydrate polymers via more easily cleavable ester bonds. Ester-bound phenols are not predominant in all types of material. In woody tissues, ester-bound phenols are scarce (Opsahl and Benner, 1995) and little or no ester bound Vd was found in the three herbaceous tissues (mangrove leaves, cypress needles and smooth cordgrass (*Spartina alterniflora*)) analyzed by Opsahl and Benner (1995). Their abundance in soils is not known. Our experiments do not show a large influence of the binding type, since the same species (aldehydes or acids) are dominant in their respective families in soils and in leachates from those soils, except in the P family, where a shift towards acids is observed. In the water column, acids become generally dominant, which can be attributed to side chain oxidation.

Hedges *et al.* (1988) concluded from a birch wood degradation experiment that *P. tremellosus* produces an additional precursor of Vd. Such a precursor could account for the higher diagenetic stability of V compared to S. However, this should lead to a pronounced increase in Vd/V ratios, which is not observed here. Vd behaves very similarly to V.

Another explanation for the observed stability ranking would be the occurrence of demethoxylation which would transform S into V and V into P as well as Fd into Cd. This mechanism, which would account for the relative increase in P yields and of Cd/Fd ratios, was however practically ruled out in fungal OM degradation (Hedges *et al.*, 1986).

2.6.2.3 Degradation of lignin compounds based on (Ad/Al) ratios

The use of biomarker ratios allows distinguishing between the effects of degradation and those of dilution/concentration of lignin within the OM pool since the ratios represent intensive properties of lignin. Unlike concentrations, which are extensive properties, they will not be affected by the change in relative contribution of lignin precursors to the OM pool. The most widely used indicators of lignin degradation are (Ad/Al) ratios.

It has been found that microbial degradation leads to side-chain oxidation without loss of lignin signal since the ring structure remains intact (Ertel and Hedges, 1984). In aerobic fungal degradation, increased acidity is also observed, but accompanied by methoxyl demethylation and ring cleavage (Ertel *et al.*, 1984). The comparative rates of ring and side-chain reactions vary from fungi to fungi (Hedges *et al.*, 1988). Lignin degradation can also

occur without change in (Ad/Al) ratios, for example in buried wood, but probably only under anaerobic conditions (Hedges *et al.*, 1985). Photochemical degradation of DOM has also been shown to result in side-chain oxidation and an increase in (Ad/Al) ratios (Opsahl and Benner, 1994).

The percentage of side chain oxidation can be calculated from the (Ad/Al)_v ratio as explained in Ertel and Hedges (1984), using leachate or fresh plant material (from Ertel and Hedges (1984), Vn=15%, Vd/Vl=0,15, 74% Vl) as reference point (equation 2).

$$\% \text{ oxidation} = (100 - \%Vn_{\text{leach}})/(1 + (Vd/Vl)_{\text{leach}}) - (100 - \%Vn_{\text{water}})/(1 + (Vd/Vl)_{\text{water}})$$

(equation 2, same for S and P families)

The extent of side chain oxidation decreases in the order S>P>V (table 2.5). It is similar in reservoirs and lakes. Differences between the LA1 and RB regions stem primarily from different leachate values. Due to the high (Ad/Al)_v ratios in the LA1 soils used here and hence in leachates from those soil, the side chain oxidation in V in the LA1 environment are certainly underestimated. Vn and Sn concentrations are relatively constant over both all environments and between leachates and water column, consistent with the absence of an observed ketone-producing pathway in lignin diagenesis. The Pn concentration on the other hand shows a marked increase in the water column.

V side chain oxidation in water column OM, compared to fresh vascular plant sources (values of Ertel and Hedges, 1984) range from 35% to over 40%, above those of the base insoluble fraction (19±5%), bulk and humic acids (30±10%) and are similar to those of fulvic acids (39±9%) in marine sediments determined by Ertel and Hedges (1984), testifying of highly degraded terrigenous OM. A significant part of this side chain oxidation has already taken place in soils.

Side-chain oxidation and the resulting increase in (Ad/Al) ratios are commonly accompanied by other degradation modes leading to lignin loss. Hedges *et al.* (1988) found an empirical relation between losses in λ, V and S and the (Ad/Al)_v ratios during the fungal degradation of birch wood (equation 3). This represents an alternative way of estimating lignin loss, since the concentrations of λ, V and S are also affected by the preferential degradation of biomarker families amongst themselves and of non lignin relative to lignin compounds. Using their empirical equation, losses of λ, V and S were calculated for soils

used in this study, leachates and water columns (table 2.6). Because of the high (Ad/Al)_s ratios of LA1 leachates due to the uncharacteristically high values in the leached soils, they can not be compared to water column values. For the RB water bodies, according to the equation, water column OM has lost over 40 to over 90% of its lignin signature compared to leachates. Calculated lignin losses are higher in the reservoir than in the lakes. The losses calculated for the RB water bodies using (Ad/Al)_v ratios are superior to those based on normalized biomarker concentrations (table 2.4). Preferential degradation of non-lignin terrigenous components would lead to an underestimation of lignin loss in table 2.4. Calculated values are sensitive to (Ad/Al) ratios. The LA1 leachates will therefore lead to an underestimate of lignin losses, (Ad/Al)_v ratios of soils and leachates being too high compared to mean values from Houel (2003). The values for the RB region are more representative of typical inputs into the hydrological system. (Ad/Al)_v ratios suggest that water column OM is primarily derived from the organic soils horizons as the inorganic soil horizons have (Ad/Al)_v ratios higher than those in the water column.

$$\% \text{ loss} = 100 \times (1 - e^{-a \times (V_d/V_l - 0.15)}) \quad (\text{equation 3})$$

with $a = 4.10$ for λ , 4.35 for S and 2.91 for V

2.6.2.4 Degradation and origin of lignin compounds based on S/V, C/V, 3,5Bd and P/(V+S) ratios

S/V and C/V ratios are often used to identify the origin as well as diagenetic state of organic matter. However, as can be seen in figure 2.1, the S/V vs. C/V signature is not conserved during the transition from soils to leachates. While C/V ratios remain comparable, S/V ratios tend to be much larger in leachates than in the originating soils. Therefore, C/V and S/V ratios can not be used as an indicator of origin, but only of progressing degradation. C/V and S/V ratios decrease simultaneously from leachates to the water column. Water column C/V ratios have decreased by 84% from the LA1 organic horizon leachate, 94% from the LA1 inorganic horizon leachate, and 34% from the mean of RB leachates. S/V ratios have decreased by 92% from the LA1 organic horizon leachate, 83% from the LA1 inorganic horizon leachate and 80% from the RB inorganic horizon leachate while an increase has occurred from the RB organic horizon leachate, whose S/V ratios are an order of magnitude

lower than the three other ones. Those strong decreases in S/V and C/V ratios can be seen as a sign of aquatic diagenesis of aquatic OM of terrigenous origin and reflect the greater diagenetic stability of V versus S and C.

Based on C/V and S/V ratios, aquatic OM in the LA1 and RB environments appears more degraded than temperate river water or humic substances (C/V: 0.22 to 0.47, S/V: 0.90 to 1.6, Louchouart *et al.*, 2000; Ertel *et al.*, 1984), Amazon water (C/V: 0.10, S/V: 0.85, Hedges *et al.*, 1986; Ertel *et al.*, 1986), Gulf of Mexico or Aransas Pass marine DOM (C/V: 0.20, S/V: 0.65, Louchouart *et al.*, 2000). Its C/V and S/V ratios are similar to eastern equatorial pacific ocean DOM, deemed to be particularly aged (C/V: 0.10, S/V: 0.21, Meyers-Schulte and Hedges, 1986) and are almost identical to humic substances from a lake with a coniferous forests drainage basin (C/V: 0.05 S/V: 0.23, Ertel *et al.*, 1984). The lake and reservoir OM analyzed here is thus amongst the most degraded forms of DOM and it seems that little further change occurs in C/V or S/V ratios beyond a certain point, if oceanic DOM is taken as a measure of the most extensively degraded aquatic OM of terrigenous origin. However, within aquatic DOM, humic acids and fulvic acids have lower C/V and S/V ratios than bulk or non-base soluble OM (Ertel *et al.*, 1984; Hedges *et al.*, 1986; Ertel *et al.*, 1986), which shows that further degradation may be possible for some fractions of DOM.

A 3,5Bd/V vs. P/(V+S) plot has been used (Houel, 2003) to distinguish between organic horizon and inorganic horizon soil organic matter. As shown in figure 2.2, the soil horizon signature is well conserved from soil horizons to leachates, with the exception of the LA1 inorganic soil horizon for which the 3,5Bd/V ratios are much higher. But even for this horizon, the P/(V+S) ratios allow to assign the leachate to its originating soil.

Water column signatures however, no longer bear much resemblance to leachate (or soil) values. In the water column, 3,5Bd/V and P/(V+S) ratios are higher, only slightly for the LA1 region and 3 to 5 times in the RB region. This can be seen as a result of the higher diagenetic stability of P and 3,5Bd compared to the biomarker families characterized by a methoxy group on the aromatic ring. As for C/V and S/V ratios, the 3,5Bd/V and P/(V+S) ratios are an indicator of diagenetic alteration of the terrigenous OM in the aquatic environment rather than of its origin.

On the basis of the observed values, it is not possible to distinguish whether water column OM originally bore more resemblance to organic or to inorganic soil horizon OM. In contrast, Houel (2003) could retrace sedimentary OM in the Cabonga reservoir back to its pedologic origin. This suggests that sedimentary organic matter may not be representative of DOM, but of coarser OM fractions constituted of less degraded material.

2.7 Conclusion

Leaching processes constitute the link between soil OM and aquatic DOM of terrigenous origin. Since DOM represents 90% of total OM in our study area and is predominantly of terrigenous origin, the understanding of leaching processes in soils from the watershed represents a key to understanding the nature of aquatic OM in those boreal environments. In the transition from soils to leachates, solubility of the lignin biomarker precursors is the governing factor whereas the lignin signature of the aquatic DOM of terrigenous origin seems to be driven mainly by diagenetic processes and therefore reflects the biochemical stability of the lignin biomarker precursors.

In the diagenesis of lignin precursors in the water column, side chain oxidation and methoxyl demethylation followed by ring cleavage and loss of lignin signal appear to be concomitant processes. This is interesting since other studies found that further increases in (Ad/Al) ratios were not been observed once lignin was introduced into aquatic environments (Hamilton and Hedges, 1988). This absence of side chain oxidation is attributed to the absence of fungi. The presumably bacterial and possibly also photochemical degradation observed in the water column in this study does not seem to be very different from documented aerobic fungal degradation. However, it is known that detritus can also contain fungi and are by some viewed as an important vector of cellulose and lignin degradation in rivers and streams (Godshalk and Barko, 1985). This may also account for the similarity between degradation in the water column and in non-aqueous environments. The diagenetic stability of the different phenols appears negatively correlated to the presence of a methoxy substituent. The presence of ester-bound phenolic acids could contribute to the lability of C but other trends cannot be explained by easily removable ester-bound phenols.

Demethoxylation could also contribute to explain some of the findings, but has not been observed in other studies.

On the whole, lignin biomarkers in the water column are a better indicator of diagenesis than of the plant origin of those biomarkers. Leaching introduces a shift in S/V and C/V ratios and 3,5Bd/V and P/(V+S) ratios are further altered in the course of diagenesis, making it difficult to assign a soil origin to aquatic DOM. Judging from results presented here, it is possible to evaluate the loss of lignin biomarker precursors using absolute biomarker concentrations as well as (Ad/Al)_v ratios. The absolute extent of degradation is however difficult to establish.

Due to the importance of the methoxy unit in the diagenetic stability scale and the importance of the leads, the best indicators of diagenesis would be ratios of compound containing a methoxy unit and those not containing one such as 3,5Bd/V, P(S+V) or Cd/Fd ratios. The use of P and 3,5Bd is often avoided due to the possible presence of autochthonous sources, which do not seem to be present in the freshwater environments studied here. C/V and S/V ratios also appear as good indicators for the general diagenetic state of the OM, although a comparison of our DOM and ocean DOM suggest that beyond a certain point, only slight changes in those signatures occur. The (Ad/Al) ratios give information about the side-chain oxidation process, which in contrast to the methoxy demethylation pathway, does not lead to ring cleavage and possible mineralization.

The advanced state of degradation suggests that terrigenous organic matter may serve as a carbon source for greenhouse gas emissions from aquatic environments and specifically from reservoirs. Lignin being the most refractory part of OM of plant origin, the overall fraction of terrigenous OM oxidized in lakes or reservoirs will certainly be higher than that of lignin.

2.8 References

- Agriculture Canada. 1998. «The Canadian System of Soil Classification», 3rd ed. Agriculture and Agri-Food Canada Publication 1646, 187 p.
- Benner R. M., L. Fogel and E. K. Sprague. 1991. «Diagenesis of belowground biomass of *Spartina alterniflora* in salt-marsh sediments». *Limnol. Oceanogr.* 36, 1358-1374.

- Bergamaschi B. A., E. Z. Tsamakis, R. G. Keil, T. I. Eglinton, D. B. Montluçon and J. I. Hedges. 1997. «The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru margin sediments». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1247-160.
- Colberg P. J. 1988. «Anaerobic degradation of cellulose, lignin, oligolignols, and monoaromatic lignin derivatives». In *Environmental microbiology of anaerobes*, A. J. B. Zehnder, editor, p. 333-373. New York.
- Duchemin, É., R. Canuel and M. Lucotte. 1996. «Source of organic matter responsible for greenhouse gas emissions from hydroelectric complexes of the boreal region». In *Proceedings of the fourth International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface* (July 22-28, Ilkley, University of Leeds, England).
- Duchemin, É., M. Lucotte, V. St-Louis and R. Canuel. 2002. «Hydroelectric reservoirs as an anthropogenic source of greenhouse gases». *World Resource Review* **14**, 334-353.
- Ertel J. R. and J. I. Hedges. 1984. «The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base-insoluble fractions». *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2065-2074.
- Ertel J. R. and J. I. Hedges. 1985. «Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris». *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2097-2107.
- Ertel J. R., J. I. Hedges, A. H. Devol, J. E. Richey and M. N. Ribeiro. 1986. «Dissolved humic substances in the Amazon river system». *Limnol. Oceanogr.* **31**, 739-754.
- Godshalk G. L. and J. W. Barko. 1985. «Vegetative succession and decomposition in reservoirs». In *Microbial processes in reservoirs*, D. Gunnison, editor, p. 59-77. Dordrecht, Boston, Lancaster: Dr. W. Junk Publishers.
- Goffi M. A. and J. I. Hedges. 1995. «Sources and reactivity of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation». *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2965-2981.
- Guggenberger G., W. Zech and H.-R. Schulten. 1994. «Formation and mobilisation pathways of dissolved organic matter: evidence from chemical structural studies of organic matter fractions in acid forest floor solutions». *Org. Geochem.* **21**, 51-66.
- Haddad R. I., S. Y. Newell, C. S. Martens and R. D. Fallon. 1992. «Early diagenesis of lignin-associated phenolics in the salt marsh grass *Spartina alterniflora*». *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3751-3764.
- Hamilton S. E. and J. I. Hedges. 1988. «The comparative geochemistries of lignins and carbohydrates in an anoxic fjord». *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 129-142.
- Hedges J. I. and D. C. Mann. 1979. «The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast». *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1809 – 1818.
- Hedges J. I. and K. Weliky. 1989. «Diagenesis of conifer needles in a coastal marine environment». *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2659-2673.
- Hedges J. I., G. L. Cowie, J. R. Ertel, R. J. Barbour and P. G. Hatcher. 1985. «Degradation of carbohydrates and lignin in buried woods». *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 701-711.

- Hedges J. I., W. A. Clark, P. D. Quay, J. E. Richey, A. H. Devol and U. de M. Santos. 1986. «Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon river». *Limnol. Oceanogr.* **31**, 717-738 & Ertel J. R., J. I. Hedges, A. H. Devol, J. E. Richey and M. de N. Goes Ribeiro. 1986. «Dissolved humic substances on the Amazon river system». *Limnol. Oceanogr.* **31**, 739-754.
- Hedges J. I., R. A. Blanchette, K. Weliky and A. H. Devol. 1988. «Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: a controlled laboratory study». *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2717-2726.
- Houel, S., M. Lucotte and R. Canuel. «Potential contribution of flooded soils to the greenhouse gases emissions of the hydroelectric reservoirs of the middle north of Québec». *Global Biogeochemical Cycles*, submitted for publication.
- Houel, S., P. Louchouart M. Lucotte, R. Canuel and B. Ghaleb. 2006. «Translocation of soil organic matter following reservoir impoundment in boreal systems: Implications for *in-situ* productivity». *Limnol. Oceanogr.* **51**, 1497-1513.
- Houel S. 2003. «Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux». Ph.D thesis, Université du Québec à Montréal, 121 p.
- Hu F. S., J. I. Hedges, E. S. Gordon and L. B. Brubaker. 1999. «Lignin biomarkers and pollen in postglacial sediments of an Alaskan lake». *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1421-1430.
- Louchouart P., S. Opsahl and R. Benner. 2000. «Isolation and quantification of dissolved lignin from natural waters using solid-phase extraction and GC-MS». *Anal. Chem.* **72**, 2780-2787.
- Meyers-Schulte K. J. and J. I. Hedges. 1986. «Molecular evidence for a terrestrial component of organic matter dissolved in ocean water». *Nature* **321**, 61-63.
- Montgomery S. 2000. «Cycle du mercure dans les réservoirs hydroélectriques et les lacs naturels boréaux tel que précisé par la caractérisation biogéochimique de la matière particulaire en suspension et du plancton». Ph.D. Thesis, Université du Québec à Montréal, 260 p.
- Moran M. A. and R. E. Hodson. 1994. «Dissolved humic substances of vascular plant origin in a coastal marine environment». *Limnol. Oceanogr.* **39**, 762-771.
- Opsahl S. and R. Benner. 1994. «Photochemical reactivity of dissolved lignin in river and ocean waters». *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1297-1304.
- Opsahl S. and R. Benner. 1995. «Early diagenesis of vascular plant tissues: lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications». *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4889-4904.
- Poulin Thériault-Gauthier & Guillemets Consultants Inc. 1993. «Méthode de caractérisation de la phytomasse appliquée aux complexes Grande-Baleine et La Grande». *Rapport présenté à Hydro-Québec*.

- Prahl F. G, J. R. Ertel, M. A. Goñi, M. A. Sparrow and B. Eversmeyer. 1994. «Terrestrial organic carbon contribution to sediments of the Washington margin». *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3035-3048.
- St. Louis V.L., C. A. Kelly, É. Duchemin, J. W. M. Rudd and D. M. Rosenberg. 2000. «Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere : a global estimate». *Bioscience* **50**, 766-775.
- Weissenberger S., É. Duchemin, S. Houel, R. Canuel and M. Lucotte. 1999. «Greenhouse gas emissions and the carbon cycle in boreal reservoirs». *Proceedings of the International Workshop on Hydro dams, Lakes and Greenhouse Gas Emissions* (Rio de Janeiro, December 1998).

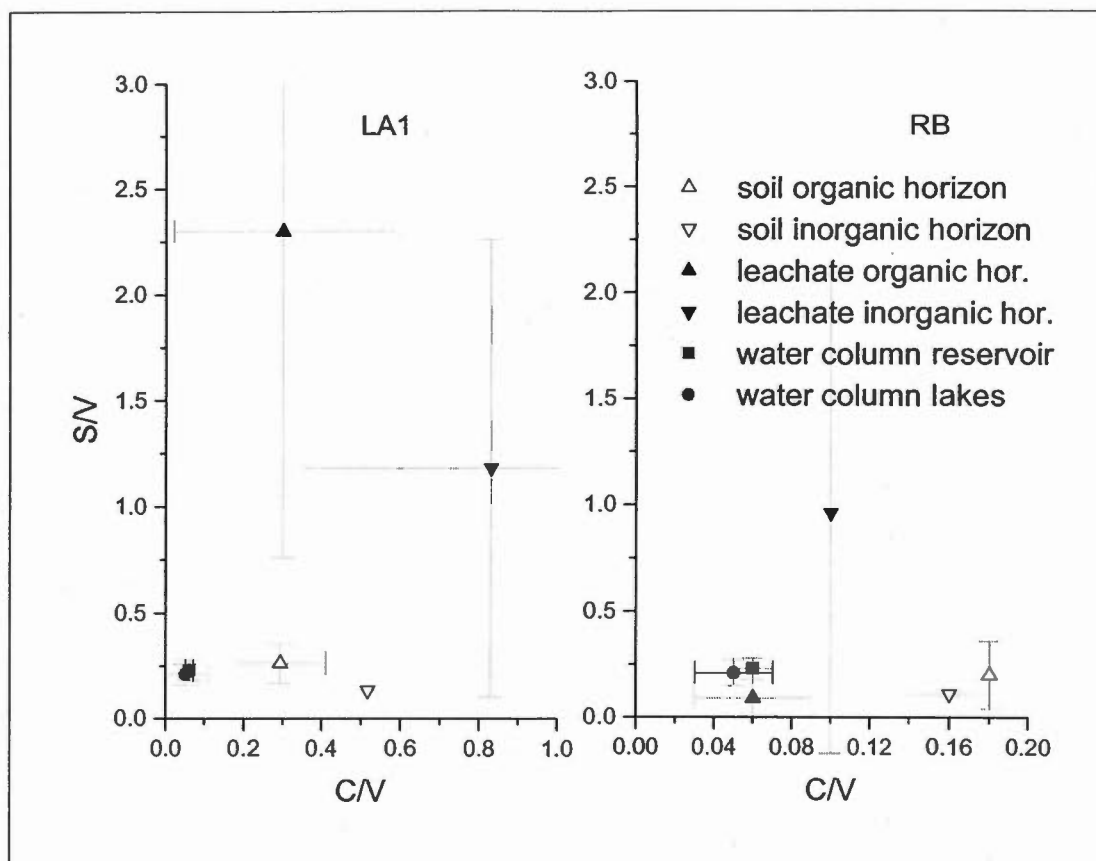


Figure 2.1: S/V versus C/V ratios of soil, leachates and aquatic OM for the LA1 and RB regions.

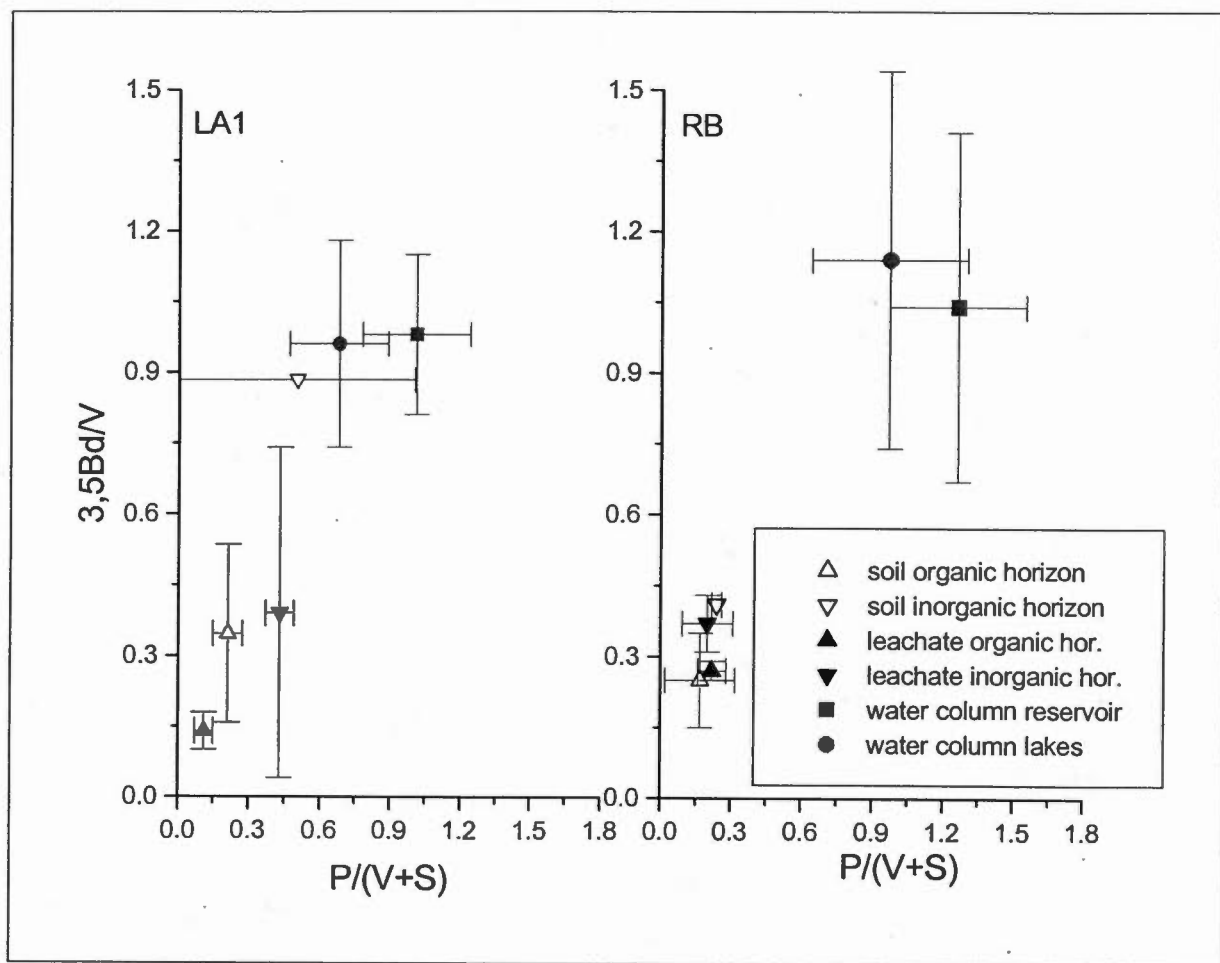


Figure 2.2: $3,5Bd/V$ versus $P/(V+S)$ ratios of soil, leachate and water column OM for the LA1 and RB regions.

Table 2.1: Characteristics of soil cores used in leaching experiments and of leachates

# core	horizon	Soils				
		depth (cm)	wet weight (g)	%N	%C	C/N
LA1 core 1	organic	5-6 cm	18.82	1.30	50.14	45.2
LA1 core 1	inorganic	15-16 cm	89.37	0.02	0.33	17.7
LA1 core 2	organic	6-7 cm	26.06	0.76	40.17	61.7
LA1 core 2	Inorganic	14-15 cm	121.23	0.11	3.61	38.3
LA1 core 3	organic	4-5 cm	20.44	1.18	51.46	50.9
LA1 core 3	inorganic	12-13 cm	35.55	0.07	2.52	43.9
RB core 1	organic	3-4 cm	6.80	0.72	34.78	56.7
RB core 1	inorganic	10-11 cm	7.58	0.02	0.32	21.4
RB core 2	organic	8-9 cm	7.02	1.00	39.4	46.0
RB core 2	inorganic	17-18 cm	9.76	0.02	0.22	17.2

Table 2.2: Biomarker concentrations in soils, leachates and water columns from the LA1 catchment (nd = not determined)

	soilsLA1		lix LA1		ratio	soils	lix LA1		ratio	water column LA1			
Compound	organic		Organic		lix/ soil	inorg	inorganic		lix/ soil	reservoir n=9		lakes n=14	
	mean	stdv	mean	stdv	mean	mean	mean	stdv	mean	mean	stdv	mean	stdv
Sl	0.09	0.05	0.44	0.14	4.96	0.03	0.06	0.06	1.97	0.03	0.02	0.03	0.01
Sn	0.06	0.04	0.06	0.03	1.04	0.02	nd			0.02	0.01	0.02	0.00
Sd	0.05	0.03	0.19	0.08	3.84	0.02	0.05		2.07	0.03	0.02	0.03	0.01
Vl	0.26	0.11	0.17	0.11	0.64	0.10	0.04	0.02	0.41	0.13	0.05	0.13	0.05
Vn	0.17	0.05	0.05	0.04	0.29	0.13	0.02	0.01	0.16	0.07	0.02	0.08	0.03
Vd	0.35	0.07	0.19	0.16	0.55	0.37	0.05	0.04	0.14	0.13	0.05	0.18	0.08
Cd	0.08	0.02	0.02	0.01	0.26	0.20	0.03		0.15	0.02	0.00	0.01	0.00
Fd	0.11	0.04	0.03	0.02	0.28	0.06	0.03		0.51	0.01	0.01	0.01	0.00
Pl	0.09	0.00	0.05	0.03	0.57	0.13	0.04		0.31	0.10	0.02	0.08	0.03
Pn	0.05	0.02	0.03		0.64	0.07	nd			0.15	0.03	0.11	0.05
Pd	0.07	0.00	0.07	0.04	1.05	0.14	0.06	0.05	0.44	0.14	0.04	0.13	0.06
3,5Bd	0.25	0.07	0.05	0.02	0.20	0.52	0.04	0.04	0.08	0.27	0.09	0.37	0.14
Λ	1.22	0.34	1.28	0.66	1.05	0.97	0.17	0.09	0.17	0.43	0.17	0.49	0.16
Σ S	0.22	0.14	0.69	0.18	3.17	0.08	0.05	0.07	0.64	0.08	0.05	0.08	0.02
Σ V	0.79	0.23	0.41	0.30	0.52	0.59	0.10	0.08	0.17	0.33	0.12	0.39	0.14
Σ C	0.22	0.03	0.18	0.25	0.83	0.31	0.02	0.03	0.07	0.02	0.01	0.02	0.01
Σ P	0.20	0.01	0.13	0.08	0.65	0.34	0.07	0.08	0.21	0.39	0.09	0.32	0.13
S/V	0.26	0.10	2.30	1.54	8.74	0.13	1.18	1.18	8.85	0.23	0.05	0.21	0.06
C/V	0.29	0.12	0.32	0.28	1.09	0.52	0.83		1.61	0.06	0.01	0.05	0.02
3-5 Bd/V	0.35	0.19	0.14	0.04	0.40	0.88	0.39	0.06	0.44	0.82	0.17	0.96	0.22
P/((V+S)	0.21	0.06	0.11	0.04	0.52	0.50	0.43	0.35	0.85	1.01	0.23	0.69	0.21
Pn/(Pl+Pd)	0.00	0.00	0.14		56.7	0.00	nd			0.63	0.04	0.54	0.08
Cd/Fd	0.80	0.47	0.78	0.25	0.98	3.38	0.96		0.28	2.06	0.98	1.86	1.12
(Ac/Ad)s	0.56	0.01	0.45	0.19	0.81	0.79	0.41		0.52	0.86	0.12	0.97	0.32
(Ac/Ad)v	1.37	0.28	1.09	0.17	0.80	3.77	1.44	0.13	0.38	1.07	0.20	1.39	0.60
(Ac/Ad)p	0.76	0.00	1.68	0.18	2.21	1.07		2.58	2.41	0.94	0.09	1.15	0.20
λ+3,5Bd+P	1.67		1.16		0.87	1.83	0.28		0.15	1.09		1.18	

Table 2.3: Biomarker concentrations in soils, leachates and water columns from the RB catchment (nd = not determined)

Compound	soils RB		lix RB		ratio	soils RB		lix RB		ratio	water column RB			
	organic		organic		lix/ soil	inorganic		inorganic		lix/ soil	reservoir		lakes	
	mean	stdv	mean	stdv	mean	mean	stdv	mean	stdv	mean	mean	stdv	mean	stdv
Sl	0.31	0.34	0.07	0.04	0.22	0.10	0.02	0.32	0.36	3.05	0.02	0.01	0.02	0.01
Sn	0.10	0.10	0.02		0.20	0.03		0.04	0.04	1.65	0.01	0.00	0.02	0.01
Sd	0.31		0.07		0.21	0.06	0.00	0.08	0.07	1.67	0.03	0.00	0.03	0.01
Vl	0.96	0.63	0.70	0.11	0.73	0.73	0.13	0.28	0.14	0.38	0.14	0.05	0.12	0.05
Vn	0.37	0.32	0.13	0.01	0.35	0.21	0.05	0.06	0.02	0.29	0.07	0.02	0.07	0.02
Vd	0.61	0.59	0.52	0.05	0.85	0.34	0.05	0.26	0.07	0.75	0.14	0.04	0.13	0.04
Cd	0.13	0.14	0.02	0.01	0.19	0.04	0.01	0.03	0.00	0.75	0.02	0.00	0.02	0.00
Fd ¹	0.18	0.09	0.06	0.04	0.33	0.18	0.01	0.03	0.02	0.19	0.01	0.00	0.01	0.00
Pl	0.13	0.04	0.13	0.01	1.00	0.19	0.04	0.07	0.02	0.38	0.13	0.03	0.10	0.03
Pn	0.03	0.02	0.02	0.00	0.62	0.03	0.01	0.01		0.40	0.22	0.07	0.14	0.05
Pd	0.10	0.04	0.16	0.04	1.54	0.13	0.03	0.12	0.01	0.92	0.16	0.04	0.13	0.04
3,5Bd	0.34	0.08	0.36	0.04	1.05	0.53	0.11	0.23	0.15	0.44	0.35	0.12	0.36	0.14
Λ	2.80	2.44	1.54	0.12	0.55	1.63	0.25	1.09	0.21	0.67	0.44	0.10	0.44	0.13
Σ S	0.56	0.67	0.11	0.10	0.20	0.14	0.01	0.44	0.46	3.13	0.06	0.01	0.06	0.01
Σ V	1.94	1.54	1.34	0.17	0.69	1.28	0.22	0.59	0.23	0.46	0.35	0.09	0.32	0.10
Σ C	0.31	0.23	0.08	0.05	0.27	0.21	0.02	0.06	0.02	0.28	0.03	0.01	0.03	0.01
Σ P	0.27	0.10	0.32	0.04	1.16	0.35	0.08	0.20	0.02	0.57	0.51	0.13	0.37	0.10
S/V	0.20	0.16	0.09	0.09	0.44	0.11	0.01	0.96	1.15	8.54	0.18	0.05	0.25	0.06
C/V	0.18	0.00	0.06	0.03	0.34	0.16	0.02	0.10	0.00	0.62	0.08	0.02	0.08	0.03
3-5 Bd/V	0.25	0.15	0.27	0.06	1.11	0.41	0.02	0.37	0.11	0.90	1.04	0.37	1.14	0.40
P/((V+S)	0.17	0.10	0.22	0.02	1.28	0.24	0.00	0.20	0.06	0.84	1.26	0.29	0.97	0.33
Pn/(Pl+Pd)	0.14	0.02	0.07	0.02	0.52	0.10	0.00	0.07	Nd	0.63	0.73	0.07	0.62	0.07
Cd/Fd ¹	0.56	0.05	1.05	0.4	1.89	0.64	0.34	0.90	0.41	1.41	2.35	0.68	1.44	0.55
(Ac/Ad)s	0.56		0.68		1.22	0.59	0.01	0.37	0.21	0.62	1.39	0.33	1.45	0.29
(Ac/Ad)v	0.55		0.68		1.36	0.59	0.01	1.00	0.27	2.02	1.17	0.44	1.16	0.42
(Ac/Ad)p	0.80	0.11	1.21	0.20	1.51	0.73	0.01	1.86	0.61	2.55	0.76	0.11	0.91	0.13
λ3,5Bd+P	3.41		2.22		0.65	2.51		1.52		0.61	1.30		1.17	

¹ Fd is often undetectable in leachate and water column samples. In those cases, Fd and Cd/Fd were computed ignoring missing values.

Table 2.4: Changes in biomarker concentrations from leachates to aquatic environments normalized to terrigenous aquatic OM using equation 1 with f_{terr} = terrigenous fraction (LA1-R: min 0.85 ± 0.07 , max 0.89 ± 0.07 , LA1-L: min 0.97 ± 0.07 , max 1.00 ± 0.07 , RB-R: min 0.83 ± 0.13 max 0.88 ± 0.14 , RB-L: min 0.92 ± 0.08 , max 0.98 ± 0.09 (chapter 1))

		normalized biomarker concentrations				%change							
		$\text{mg} \times 100 \text{ mg OC}_{terr}^{-1}$				from organic leachate				From inorganic leachate ²			
		reservoir		lakes		Reservoir		lakes		reservoir		lakes	
		max	min	max	min	min	Max	Min	max	Min	max	min	max
λ_{norm}	LA1	0.51	0.48	0.50	0.48	-60.5	-62.2	-60.8	-62.1	-	-	-	-
	RB	0.54	0.51	0.48	0.45	-62.9	-65.0	-67.1	-69.0	-50.6	-53.4	-56.3	-58.7
C_{norm}	LA1	0.05	0.03	0.02	0.04	-69.6	-81.5	-88.7	-77.5	-	-	-	-
	RB	0.05	0.03	0.02	0.04	-34.9	-60.8	-75.5	-52.3	-13.2	-47.7	-67.4	-36.4
S_{norm}	LA1	0.08	0.08	0.08	0.08	-88.5	-88.9	-88.5	-88.9	-	-	-	-
	RB	0.07	0.07	0.09	0.08	-32.5	-36.3	-21.1	-25.5	-83.1	-84.1	-80.3	-81.4
V_{norm}	LA1	0.37	0.36	0.40	0.39	-9.58	-13.2	-1.98	-5.27	-	-	-	-
	RB	0.43	0.41	0.35	0.33	-67.9	-69.7	-73.9	-75.4	-27.0	-31.1	-40.8	-44.1
P_{norm}	LA1	0.57	0.54	0.33	0.32	338	318	155	146	-	-	-	-
	RB	0.63	0.59	0.41	0.39	95.5	84.6	27.8	20.6	213	195	104	93.0
$3.5Bd_{norm}$	LA1	0.30	0.29	0.38	0.37	499	474	667	641	-	-	-	-
	RB	0.43	0.41	0.39	0.37	20.2	13.4	7.67	1.63	88.1	77.5	68.5	59.1
$(\lambda+P+3.5Bd)_{norm}$	LA1	1.37	1.32	1.22	1.18	-5.88	-9.92	-16.7	-19.5	-	-	-	-
	RB	1.60	1.51	1.27	1.20	-25.1	-29.3	-40.2	-43.6	5.03	-0.86	-16.2	-20.9

² Biomarker concentrations in LA1 inorganic leachates are very low and omitted in this table.

Table 2.5: Percentages of side chain oxidation from leachate DOM to water column DOM calculated via (Ad/Al) ratios using the method of Ertel and Hedges (1984) (equation 2)

side chain oxidation (%)		LA1 Reservoir		LA1 lakes		RB Reservoir		RB lakes	
		org	inorg	org	inorg	org	Inorg	org	inorg
relative to leachates	S	23.4	24.0	25.4	26.0	28.2	39.0	32.0	42.8
	P	10.3	37.5	12.9	40.0	15.2	7.9	14.9	7.7
	V	2.9	-2.9	7.4	1.7	14.0	8.3	14.6	9.0
Relative to plants	V	36.0		40.6		35.9		36.5	

Table 2.6: Percentage losses of λ , S and V precursors estimated on the basis of the $(Ad/Al)_v$ ratio using the empirical relation from Hedges et al. (1988) (equation 3)

		%losses relative to fresh plant tissue ($Vd/Vl=0.15$) ³						% losses from leachates to water column ³			
		soils		leachates		water		Org		inorg	
		org	inorg	org	inorg	res	lakes	res	Lakes	res	lakes
LA1	λ	99.3	-	97.9	-	97.1	99.0	-	52.4	-	-
	S	99.5	-	98.3	-	97.6	99.2	-	54.2	-	-
	V	97.1	-	93.5	-	91.8	96.2	-	40.8	-	-
RB	λ	80.7	83.6	88.7	97.0	99.0	98.6	91.2	87.7	67.1	54.3
	S	82.5	85.3	90.0	97.5	99.2	98.9	92.3	89.2	69.0	56.5
	V	68.8	72.2	78.6	91.6	96.2	95.2	82.1	77.3	54.5	42.5

³ Apparent negative loss percentages due to high Vd/Vl ratios in the LA1 soils are omitted in this table.

CHAPITRE III

TRANSPORT AND DEGRADATION OF TERRIGENEOUS ORGANIC MATTER AND GREENHOUSE GAS EMISSIONS IN BOREAL RESERVOIRS AND LAKES AS INDICATED BY LIGNIN BIOMARKERS

Sebastian Weissenberger*, Marc Lucotte, Nicolas Soumis, Roman Teisserenc,
Stéphane Houel

Institut des Sciences de l'Environnement
Université du Québec à Montréal
C.P. 8888, Succursale Centre-Ville
H3C 3P1 Montréal, Qc
Canada

* corresponding author

To be submitted for publication in Global Biogeochemical Cycles.

3.1 Acknowledgments

This research was in part funded by a CRSNG/Hydro-Quebec/UQÀM strategic research fund. The authors wish to acknowledge the financial support of S. Weissenberger by the GEOTOP, the Fondation de l'UQAM and the Institut des Sciences de l'Environnement. The authors wish to thank Mike Perdue and RealSoft for advice with the portable reverse osmosis system and Sophie Tran for her assistance in the laboratory.

3.2 Résumé

Les biomarqueurs de la lignine de la matière organique particulaire et dissoute, combinés aux rapports élémentaires et aux signatures isotopiques ont été utilisés afin d'étudier le cycle du carbone de trois réservoirs boréaux et de lacs avoisinants. Ce chapitre s'inscrit dans la suite de l'analyse sur les indicateurs géochimiques de la matière organique entreprise dans le chapitre 1. Des différences prononcées ont été observées entre les deux jeunes réservoirs et les lacs avoisinants. Une partie de ces différences s'explique par la productivité plus élevée de ces réservoirs comparée à celle de lacs avoisinants. La diminution des concentrations volumétriques de biomarqueurs, les changements de composition de la matière organique terrigène ainsi que la répartition spatiale des concentrations de biomarqueurs sont le mieux expliqués par la dégradation et la minéralisation d'une partie importante de la matière organique terrigène lors de son passage à travers la cascade de réservoirs du complexe La Grande. Les biomarqueurs de la lignine s'avèrent un outil efficace pour l'analyse du cycle du carbone et la quantification des flux de carbone.

3.2 Abstract

Lignin biomarkers in dissolved and particulate organic matter, in combination with elemental composition and isotopic signature have been used to investigate the carbon cycle of three boreal reservoirs and nearby lakes. This investigation follows up on that performed in chapter 1 using geochemical indicators of organic matter. Marked differences in biomarker concentrations were found between the two youngest reservoirs and their respective lake sets. Those differences are in part due to the higher productivity of those reservoirs compared to the lakes. Changes in the composition of terrigenous organic matter, the decrease of volumetric biomarker concentrations and spatial patterns in biomarker concentrations are best explained by the degradation and mineralization of an important percentage of terrigenous organic matter along the cascade of reservoirs of the La Grande complex. Lignin biomarkers prove a useful tool for the analysis of the carbon cycle as they can be used to quantify carbon fluxes and also reveal the influence of local drainage basin characteristics.

3.3 Introduction

For two decades, the impact of reservoirs on climate has been under investigation. Since the first theoretical considerations about greenhouse gas (GHG) emissions from reservoirs (Rudd *et al.*, 1993; Svensson and Ericson, 1993; Rosa and Schaeffer, 1994), many measurements have been taken in tropical, temperate and boreal reservoirs (review in St. Louis *et al.*, 2000 and Duchemin *et al.*, 2002). It appeared in the course of these studies that virtually all reservoirs emit CO₂ and CH₄. While emissions in tropical reservoirs are highly variable, those in boreal reservoirs are confined to a narrower range (Duchemin *et al.*, 1995; Duchemin, 2000; Tremblay *et al.*, 2005).

The next question was to understand the origin of these emissions. Initially, the degradation of organic matter (OM) in flooded soils was held responsible (Fearnside, 1995; Kelly *et al.*, 1997; Rosa *et al.*, 1998; Rosenberg *et al.*, 1997). However, even though a large quantity of carbon is missing from the flooded soils after a few decades, this quantity is not sufficient to account for the amount of carbon emitted in the atmosphere as CO₂ (Houel, 2003). It was evaluated that for the Robert-Bourassa (RB) Reservoir, a complete disappearance of the flooded soil would be needed in order to feed GHG emissions as measured for a period of 100 years (Weissenberger *et al.*, 1999). In older reservoirs of 70 or more years, no decrease in emissions can be seen in comparison to middle-aged (20 to 40 years) reservoirs (Tremblay *et al.*, 2005). In fact, studies on flooded soils show that the extent of soil degradation is the same after 10 years in the Laforge-1 (LA1) reservoir than after 20 years in the RB reservoir (Houel, 2003). It thus seems that the degradation of flooded soils can explain the high emissions measured within the first years after flooding, for example in the LA1 reservoir (Duchemin, 2000) or in experimental reservoirs in the Canadian boreal ELA area (Kelly *et al.*, 1997), but is quite unlikely the cause of the sustained emissions measured over several decades. It has then been proposed (Duchemin *et al.*, 1996; Weissenberger *et al.*, 1999) to consider allochthonous carbon originating from the drainage basin as the source of those emissions. A large number of gas exchange measurements on lakes and rivers (Kling *et al.*, 1991; Cole *et al.*, 1994; Tremblay *et al.*, 2005) or estuaries (Frankignoulle, 1998) show that those water bodies also emit GHG without flooded soils as a potential carbon source. The oxidation of transiting terrigenous OM in aquatic environments

seems to be a ubiquitous and geochemically important pathway of carbon from terrestrial environments to the atmosphere.

One of the difficulties in investigating the aquatic carbon cycle and evaluating losses of organic carbon is that aquatic OM is composed of both allochthonous terrigenous OM and autochthonous OM of planktonic origin, both of which can be altered by bacterial action. Few methods are able to clearly distinguish between aquatic OM of planktonic and terrigenous origin. C/N ratios or $\delta^{13}\text{C}$ signatures (Montgomery, 2000; Hélie, 2004; Louchouart, 1997; LaZerte, 1983; St-Onge and Hillaire-Marcel, 2003) have often been used to differentiate the two types of aquatic matter in the water column or in sediments, but the often poor definition of the autochthonous and allochthonous make quantitative assessments uncertain. C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}$ signatures were used in chapter 1 to evaluate the terrigenous fractions of organic matter in a comparative analysis of the studied reservoirs and lakes.

The approach used here is based on lignin biomarkers, which presents the advantage of being of exclusively terrigenous origin, thus enabling us to specifically follow the fate of the allochthonous OM deemed to be the carbon source for GHG emissions. This powerful analytical tool has been used in the last two decades to investigate the quantities and diagenetic state of OM in plants, natural soils, flooded soils and freshwater sediments (Houel, 2003), marine sediments (Bergamaschi *et al.*, 1997; Ertel and Hedges, 1984&1985; Prah *et al.*, 1994; Hedges and Mann, 1979) and more rarely aquatic OM (Meyers-Schulte and Hedges, 1986; Louchouart *et al.*, 2000; Prah *et al.*, 1994; Ertel and Hedges, 1984; Hedges *et al.*, 1986). They have been used in degradation studies of plant material in aquatic environments (Moran and Hodson, 1994; Opsahl and Benner, 1995; Benner *et al.*, 1991). In the previous chapter, lignin biomarkers were used in order to investigate the processes affecting organic matter composition during the leaching process from forest soils to the aquatic environment.

In this study, we will analyze biomarkers dissolved (DOM) and particulate (POM) organic matter in three reservoirs in the boreal region of Quebec as well as in reference lakes in the same regions. Coupled with the information on elemental composition and isotopic signatures previously described (chapter 1) as well as on leaching experiments performed on natural soils and which provide the link between the terrestrial and the aquatic milieu

(chapter 2), we will aim at evaluating the quantity and diagenetic state of the aquatic OM in these environments and assess to which extent it is possible to follow the fate of incoming OM in these water bodies and their role in atmospheric GHG emissions

3.4 Methods

3.4.1 Sampling sites and periods

Sampling sites for lakes and reservoirs are shown in figure 3.1. Sampling was conducted during two sampling periods in June/July and July/August 2000 in the Laforge-1 (LA1) Reservoir and adjacent lakes and in two sampling periods in June/July and July/August 2001 in the Robert-Bourassa (RB) Reservoir and adjacent lakes. In both June/July and July/August sampling periods, the same sites were sampled. Samples at the Cabonga Reservoir and adjacent lakes were taken in September 2001. Lakes were chosen such as to represent as much as possible the morphological and ecological diversity found in the drainage basins. For the RB lakes, dissolved organic carbon (DOC) concentrations were known beforehand and were used as a selection criterion. In LA1 lakes, inflow, outflow and a central site were sampled, except for the lakes Canard and Lac Falaise-2 where only a central site was sampled. In the RB lakes, only inflow and a central site were sampled, except for the lake Villon where only a central site was sampled. The following nomenclature will be adopted: LA1-R = Laforge-1 Reservoir, LA1-L = Laforge-1 lakes, RB-R = Robert Bourassa Reservoir, RB-L = Robert Bourassa lakes, Cab-R = Cabonga Reservoir, Cab-L = Cabonga lakes.

3.4.2 Organic matter sampling

Water was collected at mid-depth of the water column but no deeper than 8 m. Organic matter from 100 L of lake/reservoir water was collected by means of a peristaltic pump with 210 μm and 64 μm nytex prefilters. Alternatively, water was collected using a Van Dorn bottle and the >210 μm and >64 μm fractions were subsequently filtered. For some deep sites, an additional sample was taken in the middle of the photic zone. The particulate fraction above 0.45 μm was isolated by tangential flow filtration (Millipore Pellicon). The remaining dissolved fraction (<0.45 μm) was concentrated to about 8 L by reverse osmosis

(PRO/IIS from Real Soft) following removal of polyvalent cations by a Biorad Chelex 100 resin (functional group $\text{R-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$) and neutralisation with NaOH. All samples were stored at -20°C and freeze-dried prior to analysis. The use of reverse osmosis has the advantage to induce the least biases possible due to size cut-off of DOM, as with tangential flow filtration with 1 kDa previously used (Montgomery, 2000) or of chemical fractionation and alteration occurring with resins (Serkiz and Perdue, 1990). Conservation of freeze-dried samples for more than one year was found to have no measurable effect on the lignin biomarker signal in our samples.

3.4.3 Lignin Biomarkers

Lignin biomarkers were extracted using the mild CuO oxidation method as described in Houel (2003) modified after Goñi and Montgomery (2000). Samples were analyzed on a Varian GC-MS. Compounds were identified using known reference spectra. Cynnamic acid was used as an internal reference.

Abbreviations for terrigenous biomarkers and biomarker ratios

S = syringyl compounds (Sl, Sn, Sd = aldehydic, ketonic and acidic forms respectively)

V = vanillyl compounds (Vl, Vn, Vd = *as above*)

P = p-substituted phenols (Pl, Pn, Pd = *as above*)

C = cinnamyl compounds (Cd = p-coumaric acid, Fd = ferulic acid)

3,5Bd = 3,5-dihydroxybenzaldehyde

$\lambda = \text{C} + \text{S} + \text{V}$

(Ac/Al)_x acid to aldehyde ratios where x = V, S or P

3.4.4 Ancillary measures

The measurement of elemental ratios, dissolved (DOC) and particulate (POC) organic carbon concentrations, C/N ratios and isotopic signatures are described in chapter 1. Terrigenous DOC and POC concentrations (DOC_{terr} , POC_{terr}) are obtained by multiplying DOC and POC concentrations with the terrigenous fraction calculated using C/N ratios as described in chapter 1.

3.4.5 CO₂ emissions fluxes

Diffusive CO₂ fluxes were determined via the equation of Cole and Caraco (1998) using dissolved CO₂ concentrations measured by Soumis *et al.* (2005), wind speed and water and air temperatures.

3.4.6 Statistics

All statistics were performed using the Jump 4.0.3 (Academic) software (© 1989 - 2000 SAS Institute Inc.) For statistical comparisons, one-way Anova with a significance level of $p < 0.05$ were performed.

3.5 Results

3.5.1 Biomarker concentrations

The identified biomarkers are divided into three groups. Following common nomenclature (Hedges and Mann, 1979; Houel, 2003), the 8 compounds of the C, S and V families are grouped together as λ . The P family and 3,5Bd are not included in λ . 3,5Bd, λ and P are generally well correlated for the entirety of sites ($n=82$, $r^2 > 0.45$ for POM and > 0.15 for DOM, $p < 0.0001$ in all cases except P vs. 3,5Bd in DOM where $p = 0.004$). Slopes are close to unity (0.805 to 1.240) in POM and less steep (0.516 to 0.663) in DOM.

Biomarker concentrations (figure 3.2) are 5 to 36% higher in LA1 lake OM than in LA1 reservoir OM. None of the differences is statistically significant. In RB reservoir OM, they are 15 to 34% higher than in lake OM, except for 3,5Bd and λ in DOM. All differences are statistically significant. Biomarker concentrations of Cabonga lake OM are 10 to 53%

higher than Cabonga reservoir OM, except λ and P in POM. None of the differences is statistically significant. Biomarker concentrations in LA1 and RB lake OM are similar. They are much lower in the Cabonga region.

Matched pair analysis of the same site at the same sampling period for both size fractions shows that 3,5Bd and λ are larger in POM than in DOM, the difference being significant for 3,5Bd in RB-R and for λ in LA1-R, LA1-L, RB-R, RB-L. In the Cabonga region, 3,5Bd and λ are larger in DOM than POM, the difference being significant for 3,5Bd in Cab-L.

3.5.2 Normalized biomarker concentrations ($3,5Bd_{norm}$, λ_{norm} , P_{norm})

Biomarker concentrations normalized to terrigenous organic matter can be obtained by dividing biomarker concentrations by the terrigenous fraction of OM calculated via C/N ratios as described previously (chapter 2). This yields biomarker concentrations in mg biomarker per 100 mg of terrigenous organic carbon instead of total organic carbon. As a certain range of values for the terrigenous end-member C/N values is reported in literature (chapter 2), normalized biomarker concentrations have a minimum and maximum limit.

Normalized biomarker concentrations (figure 3.3) are higher in reservoirs POM than in lake POM. In reservoir DOM in the LA1 and RB reservoirs, the sum $3,5Bd_{norm}$, λ_{norm} and P_{norm} is 11-14% (16-18% when excluding the site in the northern shallow part of the reservoir, north-western site in figure 3.1b) and 25-37% higher than in lake DOM, and 9-10% lower in the case of the Cabonga Reservoir.

3.5.3 Volumetric biomarker concentrations ($3,5Bd_{vol}$, λ_{vol} , P_{vol})

Volumetric biomarker concentrations are obtained by multiplying biomarker concentrations with DOC or POC concentrations. For POM, volumetric biomarker concentrations are similar for lakes and reservoirs in the LA1 and RB study regions (figure 3.4), if the two shallow humic, particulate-rich lakes Canard and Vion are excluded, for which $3,5Bd_{vol} = 0.67$ and 0.65 , $\lambda_{vol} = 1.58$ and 1.67 and $P_{vol} = 1.17$ and $0.95 \cdot 10^{-2} \text{mg} \times \text{L}^{-1}$ respectively. In the Cabonga region, volumetric biomarker concentrations are lower in POM than in the other two study regions and are smaller in the lakes. For DOM, volumetric

biomarker concentrations are smaller in the LA1 and RB reservoirs than in the reference lakes, 56% for $3,5Bd_{vol}$, 49% for λ_{vol} , 27% for P_{vol} and 38% for their sum in the LA1 region (significant for $3,5Bd_{vol}$ and $p = 0.0542$ for λ_{vol}) and 29% for $3,5Bd_{vol}$, 25% for λ_{vol} , 1% for P_{vol} and 20% for their sum in the RB region (significant for λ_{vol}). Volumetric biomarker concentrations are undistinguishable amongst both sets of lakes. In the Cabonga region, volumetric biomarker concentrations in DOM are lower than in the other regions. They are 43%, 31%, 29% and 34% lower for $3,5Bd_{vol}$, λ_{vol} , P_{vol} and their sum in the reservoir than in the lakes (none significant).

3.5.4 Spatial repartition

The LA1 and RB reservoirs and the RB lakes can be subdivided into zones characterized by distinct OM and biomarker concentrations and diffusive CO_2 emission fluxes (table 3.1). In table 3.3, λ_{vol} and λ_{norm} are shown representatively of all biomarker families, since patterns for λ_{vol} , $3,5Bd_{vol}$ and P_{vol} are identical, as are those of λ_{norm} , $3,5Bd_{norm}$ and P_{norm} (not shown).

In the LA1 Reservoir, an inflow zone (consisting in the Laforge-2 reservoir outflow), a middle section and an outflow zone (consisting in one site above and one site below the dam) can be identified. DOC, DOC_{terr} and λ_{vol} concentrations are highest in the middle section. These values are intermediate between those of the inflow and outflow zones and those of lakes.

In the RB Reservoir, three zones can be identified (figure 3.1c): the central channel as well as a north-eastern (NE) and a south-western (SW) zone. DOC, DOC_{terr} , λ_{vol} concentrations and CO_2 fluxes are highest the SW zone, followed by the NW zone and the central zone. DOC, DOC_{terr} , λ_{vol} concentrations and CO_2 fluxes are higher in the SW lakes (Desaulniers, Yasinski and Vion) than in the NE lakes (Patoukami and Ukau). The OM characteristics of the SW and NE reservoir zones are intermediate between those of the corresponding lake zones and those of the reservoir central channel. CO_2 fluxes on the other hand, are higher in the SW and NE zones of the reservoir than in the SW and NE lake subsets. λ_{norm} increases from the lakes to the vicinal reservoir regions and increase from those reservoir regions and from the inflow to the middle section of the reservoir.

3.5.5 Biomarker ratios

For LA1 and RB, S/V ratios are higher in lake than in reservoir POM, the difference being significant for RB (table 3.2). C/V ratios of lake and reservoir POM are undistinguishable (table 3.2). Reservoir-lake differences in DOM are small and not systematic. POM of the two humic lakes Canard (LA1 region) and Vion (RB region) stand out through high C/V ratios. C/V and S/V ratios are positively correlated for all water bodies with slopes between 0.4 and 2.4 (mean: 1.31 ± 0.67) (not shown). The correlation is significant for the LA1 and RB lakes for both size fractions and for RB-R POM.

P/(V+S) ratios are significantly higher in LA1 and RB reservoir than in lake DOM while 3,5Bd/V ratios are not distinguishable (table 3.2). 3,5Bd/V ratios of POM are lower in lakes than in reservoirs, the difference being significant for LA1. 3,5Bd/V and P/(V+S) ratios are positively correlated for both size fractions with slopes between 0.33 and 0.5 for POM and 0.4 and 0.8 for DOM for LA1 and RB reservoirs and lakes (not shown). The correlation is significant for LA1-R and LA1-L for both size fractions and for RB-R POM and RB-L DOM, and almost significant ($p = 0.0692$) for RB-L POM.

Acid to aldehyde ratios in the LA1 and RB reservoirs are non-significantly lower than in the corresponding lakes for both size fractions, except in RB DOM (table 3.2). $(Ad/Al)_s$ and $(Ad/Al)_v$ ratios are positively correlated (not shown). The correlation is significant for POM for LA1-R, LA1-L, RB-R and almost significant ($p = 0.0767$) for RB-L. Regression slopes are 1.09 for RB-R, 0.74 for RB-L, 0.49 for LA1-R, and 0.31 for LA1-L. In DOM, the correlation is significant for the LA1 and RB reservoirs and lakes. Regression slopes are 0.58 for RB-R, 1.02 for RB-L, 0.34 for LA1-R and 0.36 for LA1-L.

3.5.6 Correlation with diffusive CO₂ emissions fluxes

CO₂ diffusive fluxes are available for all sites in the RB reservoir and lakes and 5 measures on the LA1 reservoir in 2001. Correlation of CO₂ emission fluxes with DOC, DOC_{terr}, λ_{vol} and λ_{norm} are shown in figure 3.5. The correlation of CO₂ emissions fluxes is more pronounced with DOC_{terr} than with DOC. The correlation with λ_{vol} is less pronounced than that with DOC or DOC_{terr} and statistically non significant. CO₂ emission fluxes are non

significantly negatively correlated with λ_{norm} . For all four correlations, slopes are shallower and intercepts lower for lakes than for reservoirs, while r^2 and p are of the same order, indicating lower CO₂ emissions of lakes compared to the reservoirs at same DOC, DOC_{terr}, λ_{vol} or λ_{norm} levels.

3.6 Discussion

The good correlation of 3,5Bd, λ and P suggests that all three components are terrestrially derived and do not have sizeable autochthonous precursors and can therefore be used as indicators of terrestrial origin although 3,5Bd (Prahl *et al.*, 1994) and P (Hedges *et al.*, 1988; Goñi and Hedges, 1995; Ertel *et al.*, 1986) are known to have autochthonous precursors.

Biomarker concentrations are governed by three factors: 1) initial signatures, 2) degradation processes and 3) dilution of the lignin signal by autochthonous OM. The observation that biomarker concentrations are larger in the RB Reservoir compared to its reference lakes, smaller in the LA1 Reservoir compared to its reference lakes and identical in the Cabonga Reservoir and its reference lakes and that they are lower in the Cabonga study area than in the northern study areas therefore results from a combination of these three factors.

The extent of the lessening of biomarker concentrations due to the presence of autochthonous OM is more proportional to the productivity of the water bodies. It is common for reservoirs to be more productive than lakes. This also applies to the current study for the RB and to a larger extent the LA1 reservoir (Planas *et al.*, 2005). The higher productivity of the LA1 and RB reservoirs, combined with smaller concentrations of terrigenous OM, are reflected in lower C:N and C:P ratios, lower $\delta^{13}\text{C}$ and higher $\delta^{15}\text{N}$ signatures in OM compared to those of nearby lakes (chapter 1).

3.6.1 Diagenetic state indicated by normalized biomarker concentrations

The decrease of biomarker concentrations due to the dilution of the terrigenous OM by autochthonous OM can be eliminated by normalizing biomarker concentrations to terrigenous organic carbon instead of total organic carbon using C/N ratios of OM.

Normalized biomarker concentrations calculated in this way are higher in the LA1 and RB reservoirs with respect to their reference lakes. This can be attributed either to different OM sources or to the effect of degradation.

Although OM derived from different types of vegetation can have different biomarker yields upon oxidation, it is unlikely that the differences observed between the LA1 and RB reservoirs and their reference lakes are explained by different biomarker inputs, since biomarker concentrations in DOM and POM of both lake sets are similar.

The observed difference is much more likely due to a different diagenetic state. Degradation of terrigenous OM can lead to an increase in lignin biomarker concentrations through a preferential degradation of labile non-lignin components OM. It was for example shown that polysaccharides are more degradable than lignin (Moran and Hodson, 1994; Benner *et al.*, 1991) and that λ increases in the below-ground diagenesis of *S. alterniflora*, due to a preferential loss of polysaccharides (Benner *et al.*, 1991). An increase in biomarker concentrations has also been observed in flooded soils in the LA1 and RB reservoirs (Houel, 2003), with respect to natural forest soils. In the organic horizons, 3,5Bd had increased by 14% to 22%, λ by 55% to 63% and P by 71% to 89%. In the inorganic horizon, 3,5Bd and λ were indistinguishable and P had increased by 4% to 42%.

The change in the relative weights of biomarker families can also be seen as the result of a degradation process. When comparing water column POM and DOM values with their probable sources (soils for POM and leachates as described in chapter 2 for DOM, table 3.3 a), it can be seen from the increase in normalized 3,5Bd and P concentrations that these compounds accumulate to a larger extent in the residual terrigenous organic matter than λ , which includes the diagenetically less stable C and S families.

3.6.2 Diagenetic state indicated by biomarker ratios

Biomarker ratios commonly used as degradation indicators show that aquatic OM is highly degraded. However, they do not allow distinguishing between reservoir and lake OM, with the exception of significantly higher P/(V+S) ratios in the LA1 and RB reservoirs compared to their reference lake. The correlations found between the C/V and S/V, the

3,5Bd/V and P/(V+S) and the acid to aldehyde ratios show that those usually associated indicators follow a similar chemistry in the aquatic environment.

C/V and S/V ratios are indicators of organic matter origin and diagenetic state in plant materials and sediments. The C/V ratios between 0.03 and 0.1 and S/V ratios between 0.15 and 0.33 are lower than those of humic substances of temperate rivers (C/V 0.22 to 0.47, S/V 0.90 to 1.6, Louchouart *et al.*, 2000; Ertel and Hedges, 1984), Amazon water OM (C/V 0.10, S/V 0.85, Hedges *et al.*, 1986; Ertel *et al.*, 1986), Gulf of Mexico and Aransas Pass, Texas, USA, marine DOM (C/V 0.20, S/V 0.65, Louchouart *et al.*, 2000) and are similar to those of eastern equatorial Pacific ocean DOM, deemed to be particularly aged (C/V 0.10, S/V 0.21, Meyers-Schulte and Hedges, 1986) or to those of humic substances from Cullaby Lake, Oregon, USA, whose drainage basin is dominated by coniferous forest (C/V 0.051 S/V 0.23, Ertel and Hedges, 1984). The humic lakes Canard (LA1 region) and Villon (RB region) stand out through high C/V ratios in POM.

3,5Bd/V and P/(V+S) ratios have recently been used (Dittmar and Lara, 2001; Houel, 2003) in soils to distinguish between the organic and inorganic horizons. 3,5Bd/V ratios increase with depths in soil, which is attributed to preferential fungal degradation of V relative to 3,5Bd (Louchouart, 1997). In soils, P/(V+S) ratios increase due to the methoxy-demethylation, which affects V and S but not P (Dittmar and Lara, 2001). The 3,5Bd/V and P/(V+S) ratios of aquatic OM are higher than in freshly prepared soils leachates (3,5Bd/V 0.1 to 0.4, P/(V+S) 0.11 to 0.43). The higher values found for DOM than for POM could indicate that DOM is more degraded than POM but they could also result from a stronger contribution of inorganic soil OM to DOM than to POM.

Acid to aldehyde ratios are commonly used as indicators of the diagenetic state of OM as they are known to increase as a result of fungal, bacterial or photochemical side-chain oxidation (Ertel and Hedges 1984; Hedges *et al.*, 1988; Hedges *et al.*, 1985) and their increase has been correlated with a decrease in λ (Ertel and Hedges, 1984; chapter 2). (Ad/Al)_v ratios of DOM and POM are in the range of those found for marine sediments analyzed by Ertel and Hedges (1984), the lower end around 0.5 corresponding to bulk sediments and humic acids and the higher end (1.5 to 2.0) to the more degraded fulvic acids. They are much higher than those determined for podzolic forest soils in our study area (0.16

to 0.59, Houel, 2003) and also higher than those of leachates prepared from those soils (0.17 to 1.09).

Biomarker ratios therefore indicate a high degree of degradation in DOM analyzed in this study. However, the uniformity of biomarker ratios in freshwater or marine or sediment organic matter does not allow drawing conclusions about the relative degree of degradation of organic matter in those environments.

3.6.3 Extent of degradation assessed via volumetric biomarker concentrations and terrigenous DOC concentrations

The degradation of OM of ligneous origin can be followed quantitatively using volumetric biomarker concentrations. In POM, volumetric biomarker concentrations are very similar in reservoirs and lakes of the LA1 and RB regions (figure 3.3). The small humic lakes (Lake Canard, LA1 region and Lake Villon, RB region), characterized by high particular loads, were not included in the lake means. In DOM, however, volumetric biomarker concentrations are smaller in both reservoirs than in the corresponding lake sets (49% in the LA1 region, 25% in the RB region and 31% in the Cabonga region). This can be better understood if degradation along the whole LG complex is taken into consideration. The longer cumulative residence time of terrigenous DOM along the cascade of reservoirs is a determining factor in its degradation and mineralization, explaining the lesser concentrations (volumetric biomarker concentrations) and the further advanced degradation (higher normalized biomarker concentrations) in reservoirs compared to the reference lakes. For POM, which, owing to its ability to settle to the reservoir bottom, travels less far, the differences in concentrations and degradation between lakes and reservoirs are less pronounced.

In the LA1 Reservoir, 84% of the water originates from the upstream reservoirs and this water has a discharge weighted residence time of 457 days (chapter 4). In the RB Reservoir, 65% originates from the upstream reservoirs of the LG complex and this entering water has a discharge weighted residence time of 642 days. The calculated discharge weighted residence times are relative to water entering through the watershed, for which

residence time is arbitrarily set to zero. Since all reference lakes in this study lie upstream of the reservoirs, their residence time corresponds to this baseline.

The differences are larger if the inflow sites to the reservoir are considered, since water at those sites originates only from the upstream reservoir and not from lateral inflows like the reservoir bulk. In the LA1 Reservoir, inflow λ_{vol} in DOM is 69% and DOC_{terr} 64% lower than the mean value of the lake sites. In the RB Reservoir inflow, λ_{vol} in DOM is 52% lower and DOC_{terr} 47% lower than the mean of lake sites, with a large variation between the June/July and the July/August sampling periods. The extent of mineralization deduced in this way may be biased due to the fact that each reservoir is compared to adjacent lakes and not to the entire drainage basin from which its water is derived. It can be seen (table 3.1) that DOC_{terr} and λ_{vol} in lakes increase from the east (LA1 region) to the west (RB region), meaning that water entering a reservoir from upstream reservoirs would have inherently higher concentrations of DOC_{terr} and λ_{vol} , even in the absence of OM degradation. This would lead to an overestimation of the extent of organic matter loss.

The fact that λ_{vol} in the dissolved fraction is smaller in the two main reservoir inflows than in the lakes and in the other inflows in the case of the RB Reservoir is thus consistent with the hypothesis that part of the dissolved terrigenous OM is mineralized along the reservoir cascade. This difference can not *a priori* be entirely attributed to OM mineralization, since the loss of lignin biomarker signal can occur without destruction of the aromatic structure (Meyers-Schulte and Hedges, 1986). However, the differences obtained with terrigenous DOC concentrations are even larger, suggesting that physical loss of terrigenous organic matter is indeed at the source of both observations.

A more refined estimate of DOC_{terr} losses can be obtained if the spatial repartition of λ_{vol} concentrations is analyzed. The presence of distinct concentration zones within the LA1 and RB reservoirs are related to hydrodynamics and watershed properties.

In the LA1 reservoir, DOC_{terr} and λ concentrations are as low at the inlet than at the outlet, but higher in the middle section. The higher concentrations in the middle section are likely due to the lateral inflow of DOM from the watershed. Most of it appears to be mineralized by the time water reaches the reservoir exit.

Losses of λ_{vol} and DOC_{terr} can be calculated if λ_{vol} and DOC_{terr} of the inflows are weighted with respect to their contribution to the water budget of the reservoirs. 84% of the water of the LA1 reservoir comes from the central inflow and 16% from the watershed (chapter 4). Using mean lake values for λ_{vol} and DOC_{terr} measured during the sampling periods, weighted inflow λ_{vol} of $1.44 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ and DOC_{terr} of 3.21 to $3.32 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ can be computed. Compared to the outflow zone, losses of 15% of λ_{vol} are incurred along the reservoir, while DOC_{terr} is slightly higher in the outflow zone due to the very low value of the LA2 inflow DOC_{terr} at the time of sampling. The remainder of the difference between the LA1 reservoir and the reference lakes must be explained by losses already occurred in the upstream Laforge-2 and Caniapiscou reservoirs.

In the RB reservoir, three distinct zones can be distinguished, which correspond to the three main inflows of the reservoir: a central section alimented by the water flow from the upstream reservoir ($64.11 \text{ Tl} \times \text{a}^{-1}$, chapter 4) and leading to the reservoir exit, a north-eastern (NE) zone fed by the Canaapscow river ($9.23 \text{ Tl} \times \text{a}^{-1}$) and a south-western (SW) zone whose water provides from the EOL diversion ($28.93 \text{ Tl} \times \text{a}^{-1}$). DOC, DOC_{terr} and λ_{vol} are lower in the NE than in the SW zone, which can be attributed to different watershed characteristics since the same observation can be made on lakes from the SW (Yasinski, Desaulniers and Vion) and NE (Patoukami and Ukau) zones. λ_{norm} is similar in both subset of lakes and both reservoir zones, indicating that the lower OM quantities in the NE zone are due to lower watershed inputs rather than to a higher extent of degradation. Mixing of those water masses and progressive degradation can be observed from the lakes to the lateral zones to the central reservoir channel. DOC, DOC_{terr} and λ_{vol} decrease in that order. λ_{norm} increases from similar values in both lake sets to higher and also similar values in both lateral reservoir zones and are highest in the central channel, where the highest value was measured at the reservoir inflow.

Due to the presence of several inflows, the terrigenous OM and lignin precursor budget for the RB reservoir is more difficult to establish than for the LA1 reservoir. On an annual basis, 61% of the water to the RB reservoir comes from the central inflow, 28% from the EOL diversion, 9% from the NE part of the watershed and 5% from the rest of the watershed. Those will be split equally between the SW and NE part. For the central inflow,

λ_{vol} was $0.55 \times 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ and DOC_{terr} 0.19 to $0.26 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ in June/July and λ_{vol} $1.61 \times 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ and DOC_{terr} 1.39 to $1.91 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ in July/August. For the inflow from the EOL diversion, λ_{vol} was $3.97 \times 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ and DOC_{terr} 5.00 to $6.87 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ in June/July and λ_{vol} $3.87 \times 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ and DOC_{terr} 2.62 to $3.60 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ in July/August. For the NE inflow, values from the NE lake set are used. If the mean values for both sampling seasons for the two upstream inflows are used, weighted inflow λ_{vol} is $2.03 \times 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$ and DOC_{terr} 1.98 to $2.70 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$, which is less than central zone values (due to the design of dams and turbine channels, the reservoir outflow could not be sampled). The low weighted λ_{vol} and DOC_{terr} inflow are again due to low inflow values from the upstream reservoir at the two sampling times, which are largely different.

The Cabonga Reservoir possesses two inflow sites, from the Cabonga River (north) and the Rivière des Rapides (south). Water from the central section exits through the main dam (site 1701 in figure 3.1d). The western part of the reservoir exchanges water with the central zone and has another exit (north-west exit in figure 3.1d, no sampling site). The spatial patterns in DOC_{terr} and λ_{vol} follow the same logic than those of the two other reservoirs. DOC_{terr} decreases from lakes (5.73 to $5.92 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$, $n=4$) or the two inflow sites (6.37 to $6.59 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$, $n=2$) to the reservoir central zone and outflow (3.27 to $3.38 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$, $n=2$). λ_{vol} decrease from lakes ($2.49 \times 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$) or inflow sites ($2.72 \times 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$) to the reservoir central zone and outflow ($1.03 \times 10^{-2} \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$). DOC losses in the Cabonga Reservoir cannot be further quantified since flow rates, water volume or residence times of this reservoir are not known. The smaller differences observed between the Cabonga Reservoir and its reference lakes (31% less in λ_{vol} and 24% less in DOC_{terr}) than for the LA1 and RB reservoirs compared to their reference lakes, can probably be attributed to the smaller difference in residence times. The Cabonga Reservoir is located on a water dividing line and does not receive aged water from upstream reservoirs.

The loss rates calculated here are in the range of those estimated for other aquatic environments, but due to the long residence time of water in the La Grande complex, they are in the upper part of that range. Algesten *et al.* (2004) estimated that 30-80% of entering carbon is lost in lakes in 21 Scandinavian catchments. Hanson *et al.* (2004) estimate that up to 60% of exported terrigenous OM may be mineralized in lakes in Michigan and

extrapolate that over the entire watershed, up to 90% of all exported terrigenous OM may be mineralized in lakes and streams. OM losses of about 30% have been observed in the Amazon (Richey *et al.*, 1980). CO₂ outgassing from lakes worldwide has been estimated to be equivalent to half of TOC+DIC export to the oceans (Cole *et al.*, 1994). Those percentages are far superior than the labile fraction of organic matter, which can be decomposed by bacteria within one to two weeks, centred around 14% in lakes and 19% in rivers (Søndergaard and Middleboe, 1995). This can in part be explained by the transit times of DOM through the hydrographic systems, almost two years in the case of the La Grande complex, which would certainly lead to a higher percentage of degraded DOM. Furthermore, bacterial degradation is only one of the modes of organic matter degradation in freshwater. The importance of photodegradation is being increasingly recognized (Andrews *et al.*, 2000; Bertilsson and Tranvik, 2000; Kieber *et al.*, 1989; Miller *et al.*, 2002; Miller and Zepp, 1995; Soumis *et al.*, in press). It is especially effective at cleaving and mineralizing coloured humic material, which is refractory with regards to bacterial degradation (Obernosterer and Benner, 2004).

The calculated OM loss can be compared to measured CO₂ emission fluxes. If DOC concentrations in the LA1 and RB lake sets are taken to be representative of OM inputs to the Laforge/La Grande complex, 49% to 137% of this OM would have to be oxidized in order to sustain typical CO₂ emission fluxes for reservoirs over 10 years of that complex, which range from 30 to 77 gC×m⁻²×a⁻¹ (669 - 1707 mgCO₂×m⁻²×d⁻¹) as measured by Tremblay *et al.* (2005)¹. Using GHG fluxes measured by the TBL technique (figure 3.5), which range from 25 to 61 gC×m⁻²×a⁻¹, corresponding to 323 to 786 GgC×a⁻¹, 37-108% of OM inputs would have to be oxidized. Diffusive CO₂ fluxes measured *via* the TBL technique are known to yield lower values than those measured by static chambers (Duchemin *et al.*, 1999). The extrapolation of measured hourly CO₂ emission fluxes to annual values can also lead to systematic errors, since fluxes vary on a seasonal (Barrette, 2000) and on a daily (Canuel, 1998) basis. Thus, CO₂ supersaturation was found to be higher during the day than during the night in a 3-day continuous measurement in a boreal reservoir (Canuel, 1998). Given the

¹ calculated using the following values: reservoir area 12883 km², inflow into the LG complex = outflow from the RB reservoir = 3335 m³s⁻¹a⁻¹ or 105173 × 10⁹ L.a⁻¹, DOC_{terr} concentrations for LA and RB lakes from table 3.5

wide range in measured CO_2 emission fluxes, the calculated OM loss rates appear centred around higher values for those based on Tremblay et al. (2005) emission fluxes, and around similar values for those based on TBL emission fluxes, than those deduced by comparing reservoir inflow sites and reference lakes (64% for the LA1 Reservoir and 66% for the RB Reservoir based on DOC_{terr} , 69% and 64% based on λ_{vol}) or by comparing outflow sites and reservoirs, approximated by the central zone in the RB Reservoir (46% for the LA1 Reservoir and 41% for the RB Reservoir based on DOC_{terr} , 64% and 23% based on λ_{vol}), suggesting that most of the OM lost from the water column is probably mineralized and emitted to the atmosphere as CO_2 and to a lesser extent CH_4 .

3.6.4 Link between OM quantity and quality and CO_2 emissions

The presence of zones with low OM, lignin biomarker precursor concentrations, high normalized biomarker concentrations and low emissions suggests a link between organic matter quantity and quality which had not been observed in previous studies, in which surface emissions were fairly uniform for the studied reservoirs (Duchemin, 2000). A significant correlation of pCO_2 and DOC has however been observed in unproductive boreal lakes (Sobek *et al.*, 2003). Here, the correlation of CO_2 emission fluxes is stronger with DOC_{terr} than with total DOC (figures 3.5a and 3.5b), which is to be expected since the photosynthetic transformation of CO_2 to autochthonous DOC, which is quickly oxidized and released to the atmosphere, does not create a net flux between the atmosphere and the water column. The weaker correlation of CO_2 fluxes with λ_{vol} than with DOC_{terr} (figures 3.5c and 3.5b) is consistent with the observation that lignin is the least easily degraded part of terrigenous organic matter. Thus, Moran and Hodson (1990) found that the bacterial utilization of humic substances isolated from a lake and a blackwater river in Carolina was 2.3 to 5.7 times inferior to that of non-humic substances. The negative correlation found between λ_{norm} and CO_2 fluxes (figure 3.5d) also indicates that degraded residual terrigenous OM, in which lignin precursors have accumulated, has a lesser mineralization potential than fresh, ligneous-poor OM, but the non-significance and small explanatory value of this relation underline the relatively minor role of lignin compounds in the emission of CO_2 .

For all correlations of figure 3.5, slopes are shallower and intercepts lower for the lakes than for reservoirs. Probability values (p) and r^2 on the other hand are not inferior. This indicates that the different regression lines are not based on less significant relations, but on a different relation between OM quantity and quality and CO₂ fluxes in reservoirs and lakes. This difference in CO₂ production or emission mechanisms in the two types of water bodies lead to lower CO₂ emissions in lakes than in reservoirs at equivalent OM quantities and quality.

The origin of this difference may lie in the physical and chemical differences between the two types of water bodies. Thus, the absence of stratification and faster vertical mixing of the water column in reservoirs compared to natural lakes may lead to a more frequent exposure of DOM to sunlight, thus increasing its photodegradation potential. The photodegradation potential of OM has also been found to depend on Fe concentrations, which are higher in the LA1 Reservoir than in reference lakes (Soumis *et al.*, in press).

3.7 Conclusion

Biomarker concentrations, combined with C/N ratios and OM concentrations can be used as basis for the understanding of the carbon cycle in spatially extended systems. In the Laforge/La Grande system studied here, the downstream transport and degradation of terrigenous DOM could be followed. It is possible to obtain an estimate of losses of terrigenous OM through mineralization ultimately leading to CO₂ emissions. The magnitude of losses is compatible with percentage losses needed in order to account for CO₂ emissions at the surface of the reservoirs, although the wide range of measured CO₂ emissions makes it difficult to assign a definite value to those losses. In this respect, organic matter indicators and especially the more stable lignin biomarkers, present an advantage over CO₂ emission fluxes since they integrate the effects of geochemical processes over a longer period of time and are not as strongly affected by daily or seasonal variations.

Quantitative losses of terrigenous organic matter and lignin biomarkers are related to qualitative changes in organic matter composition, consisting in an enrichment in lignin biomarkers of residual OM. The degree of enrichment follows the stability gradient of the biomarker families 3,5Bd > P > A. Those quantitative and qualitative changes are mainly

related to water residence time in the reservoir or reservoir complex. Reservoir age does not seem to be a determining factor in the extent of OM mineralization within it. Also, there does not appear to be a specific labile and refractory fraction of OM, since both bulk terrigenous and ligneous DOC continually decrease with progressing residence time. However, as the correlations between CO₂ emissions and OM characteristics show, the increasing degradation state of OM has a negative influence on the magnitude of CO₂ emissions.

The comparison of CO₂ emission fluxes and OM characteristics in the RB Reservoir and reference lakes suggest that conditions in the reservoir are more conducive to OM mineralization than those in lakes. The reasons for this higher efficiency in OM degradation are unknown, but may be related to the hydrodynamic and physico-chemical properties of the reservoir and to the role that photodegradation plays. A higher photodegradation potential of OM has also been measured in the LA1 Reservoir in comparison to reference lakes in another study (Soumis *et al.*, in press).

In the light of the results presented here, the creation of boreal reservoirs, because of the consecutive increase in water residence time, leads to an increase in degradation and mineralization of terrigenous OM transported through the hydrographic system and ultimately to a sizeable and permanent increase of the carbon flux from continental freshwaters to the atmosphere.

3.8 References

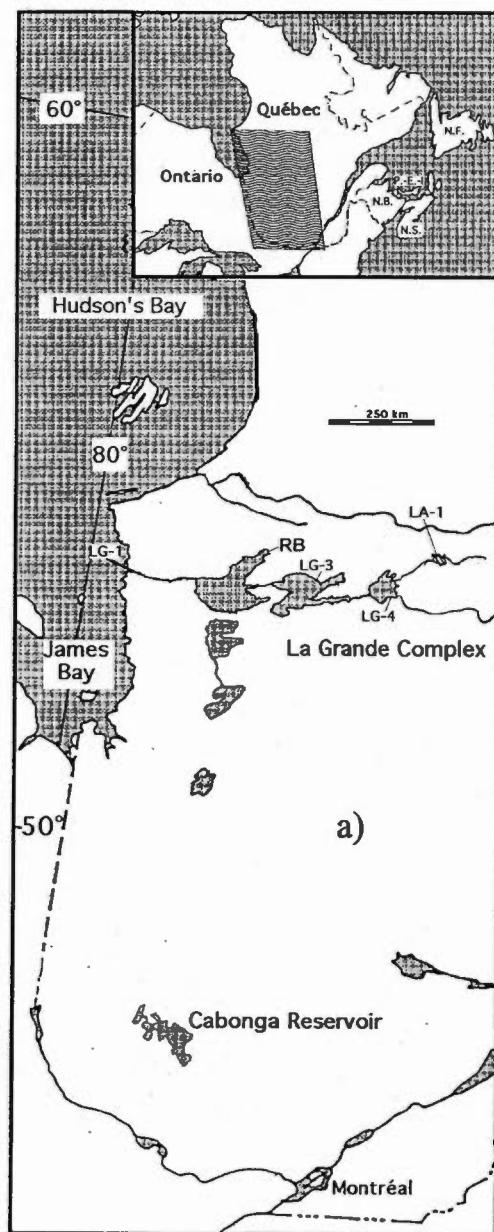
- Algesten, G., S. Sobek, A.-K. Bergström, A. Ågren, L. J. Tranvik and M. Jansson. 2004. «Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone». *Global Change Biology* **10**, 141-147.
- Andrews, S. S., S. Caron and O. C. Zafiriou. 2000. «Photochemical oxygen consumption in marine waters: A major sink for colored dissolved organic matter?». *Limnol. Oceanogr.* **45**, 267-277.
- Barrette, N. 2000. «Réservoirs hydroélectriques du moyen nord québécois: mesures et modélisation numérique des flux et des concentrations de gaz à effet de serre», Ph.D. Thesis, Université du Québec à Montréal, 167 p.
- Benner, R., M. L. Fogel and E. K. Sprague. 1991. «Diagenesis of belowground biomass of *Spartina alterniflora* in salt-marsh sediments». *Limnol. Oceanogr.* **36**, 1358-1374.
- Bergamaschi, B. A., E. Z. Tsamakis, R. G. Keil, T. I. Eglinton, D. B. Montluçon and J. I. Hedges. 1997. «The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin

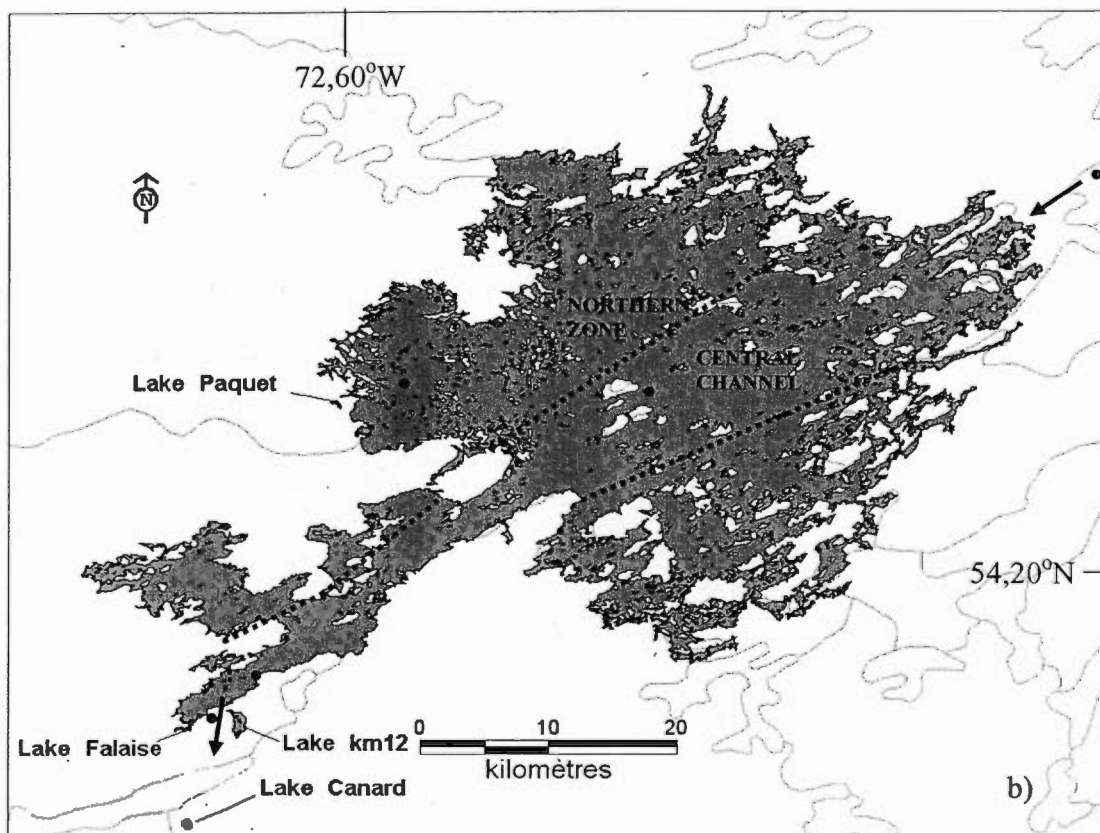
- and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru margin sediments». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1247-160.
- Bertilsson, S. and L. J. Tranvik. 2000. «Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes». *Limnol. Oceanogr.* **45**, 753-762.
- Canuel, R., M. Lucotte and É. Duchemin. 1998. «Continuous monitoring of carbon dioxide emission fluxes from a northern hydroelectric reservoir». In *The Land-Water Interface : Science for a sustainable biosphere. ASLO/ESA Meeting* (St-Louis, Missouri, June 7-12, 1998).
- Cole, J. J. and N. F. Caraco. 1998. «Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆». *Limnol. Oceanogr.* **43**, 647-656.
- Cole, J. J., N. Caraco, G. W. Kling and T. K. Kratz. 1994. «Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes». *Science* **265**, 1568-1570.
- Dittmar, T. and R. J. Lara (2001), Molecular evidence for lignin degradation in sulfate reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1403-1414.
- Duchemin, É. 2000. «Hydroélectricité et gaz à effet de serre : évaluation des émissions et identification de processus biogéochimiques de production». Ph. D. thesis, Université du Québec à Montréal, 310 p.
- Duchemin, E., M. Lucotte and R. Canuel. 1999. «Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies». *Environ. Sci. Technol.* **33**, 350-357.
- Duchemin, É., M. Lucotte, R. Canuel and A. Chamberland. 1995. «Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region». *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 529-540.
- Duchemin, É., R. Canuel and M. Lucotte. 1996. «Source of organic matter responsible for greenhouse gas emissions from hydroelectric complexes of the boreal region». In *Proceedings of the fourth International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface* (July 22-28, Ilkley, University of Leeds, England).
- Duchemin, É., M. Lucotte, V. St-Louis and R. Canuel. 2002. «Hydroelectric reservoirs as an anthropogenic source of greenhouse gases». *World Resource Review* **14**, 334-353.
- Ertel, J. R. and J. I. Hedges. 1984. «The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base-insoluble fractions». *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2065-2074.
- Ertel, J. R. and J. I. Hedges. 1985. «Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris». *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2097-2107.
- Ertel, J. R., J. I. Hedges, A. H. Devol, J. E. Richey and M. N. Ribeiro. 1986. «Dissolved humic substances in the Amazon river system». *Limnol. Oceanogr.* **31**, 739-754.
- Fearnside, P. M. 1995. «Hydroelectric dams in the Brazilian Amazon as sources of greenhouse gases». *Environ. Conserv.* **22**, 7-19.

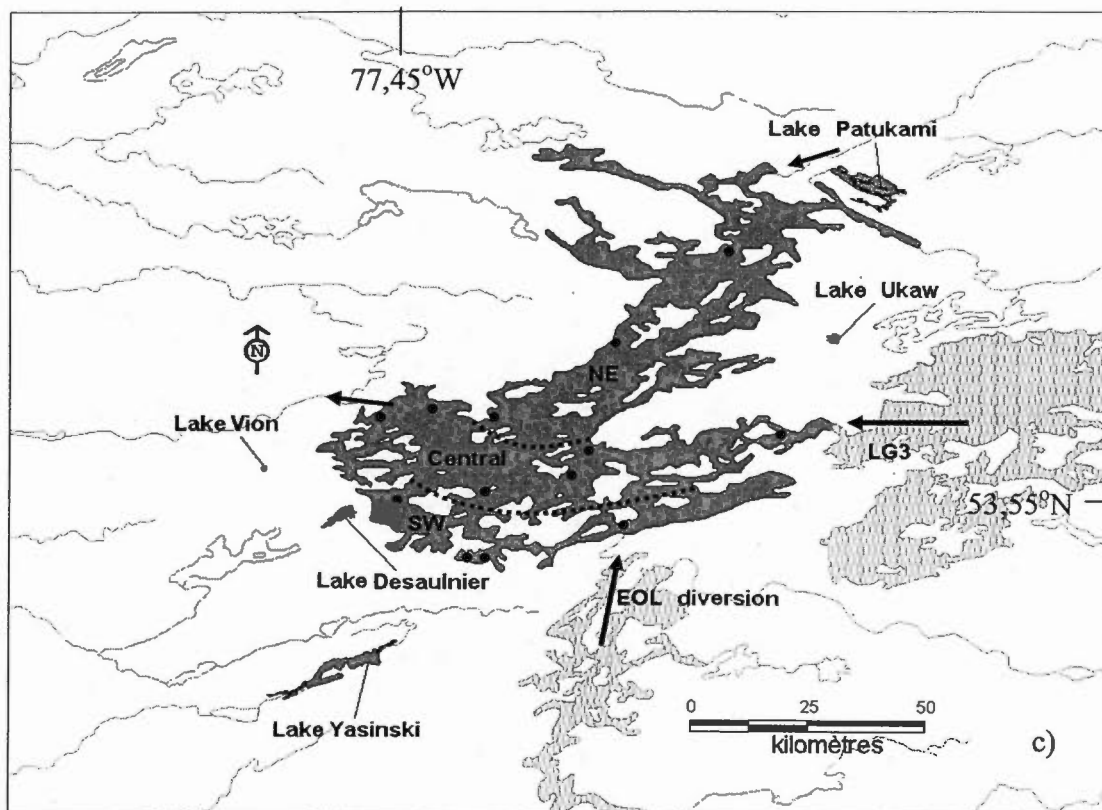
- Frankignoulle, M., G. Abril, A. Borges, I. Bourge, C. Canon, B. Delille, E. Libert and J.-M. Théate. 1998. «Carbon dioxide emissions from European estuaries». *Science* **282**, 434-436.
- Gofii, M. A. and J. I. Hedges. 1995. «Sources and reactivity of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation». *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2965-2981.
- Gofii, M. A. and S. Montgomery. 2000. «Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system: Lignin analyses of geochemical samples». *Anal. Chem.* **72**, 3116-3121.
- Hanson, P. C., A. I. Pollard, D. L. Bade, K. Predick, S. R. Carpenter and J. A. Foley. 2004. «A model of carbon evasion and sedimentation in temperate lakes». *Global Change Biology* **10**, 1285-1298.
- Hedges, J. I. and D. C. Mann. 1979. «The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast». *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1809 – 1818.
- Hedges, J. I., W. A. Clark, P. D. Quay, J. E. Richey, A. H. Devol and U. de M. Santos. 1986. «Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon river». *Limnol. Oceanogr.* **31**, 717-738.
- Hedges, J. I., R. A. Blanchette, K. Weliky and A. H. Devol. 1988. «Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: a controlled laboratory study». *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2717-2726.
- Hedges J. I., G. L. Cowie, J. R. Ertel, R. J. Barbour and P. G. Hatcher. 1985. «Degradation of carbohydrates and lignin in buried woods». *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 701-711.
- Helie, J.-F. 2004. «Geochemistry and fluxes of organic and inorganic carbon in aquatic systems of eastern Canada: examples of the St. Lawrence river and Robert-Bourassa reservoir – isotopic approach». Ph.D thesis, Université du Québec à Montréal, 204 p.
- Houel, S. 2003. «Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux». Ph.D thesis, Université du Québec à Montréal, 121 p.
- Kelly, C. A., J. W. M. Rudd, R. A. Bodaly, N. P. Roulet, V. L. St. Louis, A. Heyes, T. R. Moore, F. Schiff, R. Aravena, K. J. Scott, B. Dyck, R. Harris, B. Warner and G. Edwards. 1997. «Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir». *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1334-44.
- Kieber, D. J., J. McDaniel and K. Mopper. 1989. «Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling». *Nature* **341**, 637-639.
- Kling, G. W., G. W. Kipphut and M. C. Miller. 1991. «Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets». *Science* **251**, 298-301.
- Lazerte, B. D. 1983. «Stable carbon isotope ratios: implications for the source of sediment carbon and for phytoplankton carbon assimilation in lake Memphremagog, Quebec». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40**, 1658-1666.

- Louchouart, P. 1997. «Cycles biogéochimiques de composés naturels et anthropiques dans les sédiments récents d'un environnement côtier : le système du Saguenay – St. Laurent, Canada». Ph.D. thesis, Université du Québec à Montréal, 372 p.
- Louchouart, P., S. Opsahl and R. Benner. 2000. «Isolation and quantification of dissolved lignin from natural waters using solid-phase extraction and GC-MS». *Anal. Chem.* **72**, 2780-2787.
- Meyers-Schulte, K. J. and J. Hedges. 1986. «Molecular evidence for a terrestrial component of organic matter dissolved in ocean water». *Nature*, **321**, 61-63.
- Miller, W. L., M. A. Moran, W. M. Sheldon, R. G. Zepp and S. Opsahl (2002), Determination of quantum yield spectra for formation of biologically labile photoproducts, *Limnol. Oceanogr.*, **47**, 343-352.
- Miller, W. L. and R. G. Zepp (1995), Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial input: Significance to the oceanic carbon cycle, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 417-420.
- Montgomery, S. 2000. «Cycle du mercure dans les réservoirs hydroélectriques et les lacs naturels boréaux tel que précisé par la caractérisation biogéochimique de la matière particulaire en suspension et du plancton». Ph.D. Thesis, Université du Québec à Montréal, 260 p.
- Moran, M. A. and R. E. Hodson. 1990. «Bacterial production on humic and nonhumic components of dissolved organic carbon». *Limnol. Oceanogr.* **35**, 1744-1756.
- Moran, M. A. and R. E. Hodson. 1994. «Dissolved humic substances of vascular plant origin in a coastal marine environment». *Limnol. Oceanogr.* **39**, 762-771.
- Obernosterer, I. and R. Benner. 2004. «Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon». *Limnol. Oceanogr.* **49**, 117-124.
- Opsahl, S. and R. Benner. 1995. «Early diagenesis of vascular plant tissues: lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications». *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4889-4904.
- Planas, D., S. Paquet and A. Saint-Pierre. 2005. «Production and consumption of CO₂ in reservoirs and lakes in relation to plankton metabolism», In *Greenhouse Gas Emissions - Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau, editors, p. 483 – 503. Springer Academic.
- Prahl, F. G., J. R. Ertel, M. A. Goffi, M. A. Sparrow and B. Eversmeyer. 1994. «Terrestrial organic carbon contribution to sediments of the Washington margin». *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3035-3048.
- Richey, J. E., J. T. Brock, R. J. Naiman, R. C. Wissmar and R. F. Stallard. 1980. «Organic carbon: oxidation and transport in the Amazon river», *Science* **207**, 1348-1351.
- Rosa, L. P. and R. Schaeffer. 1994. «Greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs». *Ambio* **23**, 164-165.

- Rosa, M. P., B. Matvienko, M. A. Santos and E. Sikar. 1998. «State of the art of the greenhouse gas emissions from hydropower reservoirs in Brazilian Amazon forest» In *Book of Abstracts of the XXVII Congress of the International Association of Theoretical and Applied Limnology* (August 9-14 1998, Dublin).
- Rosenberg, D.M., F. Berkes, R. A. Bodaly, R. E. Hecky, C. A. Kelly and J. W. M. Rudd. 1997. «Large-scale impacts of hydroelectric development». *Env. Rev.* **5**, 27-54.
- Rudd, J. W. M., R. Harris, C. A. Kelly and R. E. Hecky. 1993. «Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases?». *Ambio* **22**, 246-248.
- Serkiz, S. M. and E. M. Perdue. 1990. «Isolation of dissolved organic matter from the Sunwannee river using reverse osmosis». *Wat. Res.* **24**, 911-916.
- Sobek, S., G. Algesten, A.-K. Bergstöm, M. Jansson and L. J. Tranvik. 2003. «The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes». *Global Change Biology* **9**, 630-641.
- Søndergaard, M. and M. Middleboe (1995), A cross-system analysis of labile dissolved organic carbon, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **118**, 283–294.
- Soumis, N., M. Lucotte, C. Larose, F. Veillette and R. Canuel. In press. «Photomineralization in a boreal hydroelectric reservoir: A comparison with natural aquatic ecosystems». *Biogeochem.*
- St. Louis, V.L., C. A. Kelly, É. Duchemin, J. W. M. Rudd, and D. M. Rosenberg. 2000. «Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere : a global estimate». *Bioscience* **50**, 766-775.
- St. Onge, G. and C. Hillaire-Marcel. 2001. «Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec». *Marine Geology* **176**: 1-22.
- Svensson, B. S. and S.-O. Ericson. 1993. «Does hydroelectric power increase global warming? ». *Ambio* **22**, 569-570.
- Tremblay, A., J. Therrien, B. Hamlin, E. Wichmann and L. J. LeDrew. 2005. «GHG emissions from boreal reservoirs and natural aquatic ecosystems». In *Greenhouse Gas Emissions - Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau, editors, p. 209 – 231. Springer Academic.
- Weissenberger, S., É. Duchemin, S. Houel, R. Canuel and M. Lucotte. 1999. «Greenhouse gas emissions and the carbon cycle in boreal reservoirs». In *Proceedings of the International Workshop on Hydro dams, Lakes and Greenhouse Gas Emissions* (December 1998, Rio de Janeiro).







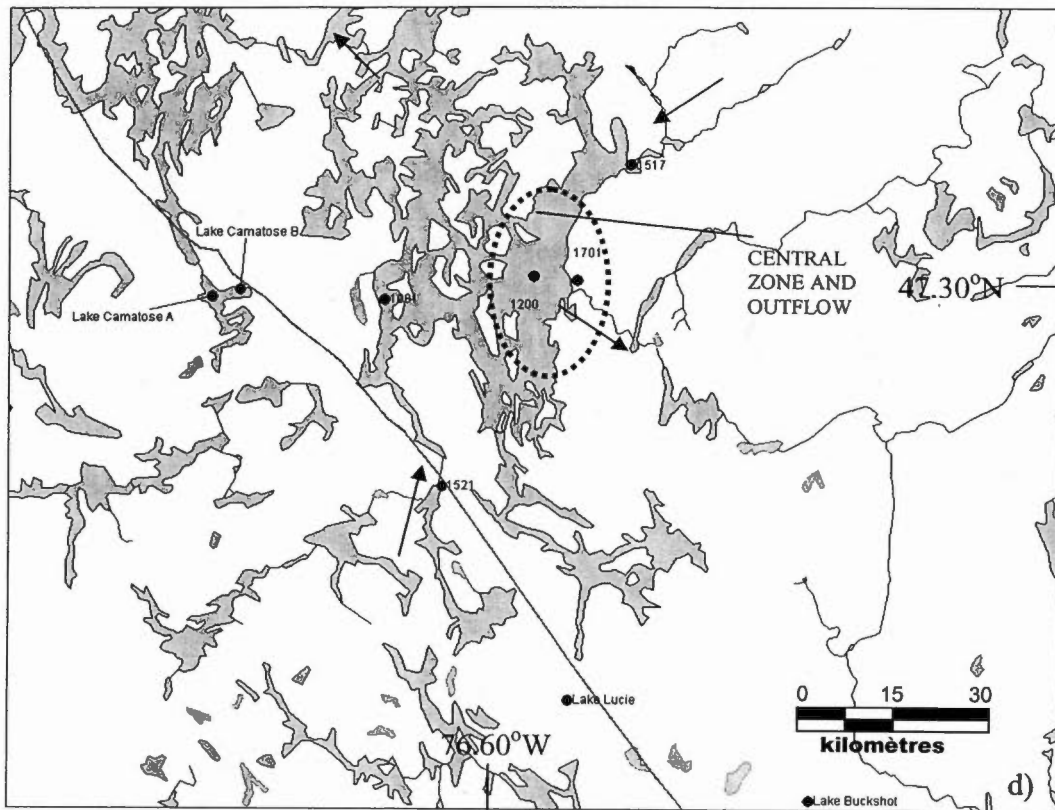


Figure 3.1: Location of study sites: a) general map, b) Laforge 1 region, c) Robert-Bourassa region, d) Cabonga region. Black circles indicate the study sites, dotted lines the reservoir zones and black arrows the water flow directions.

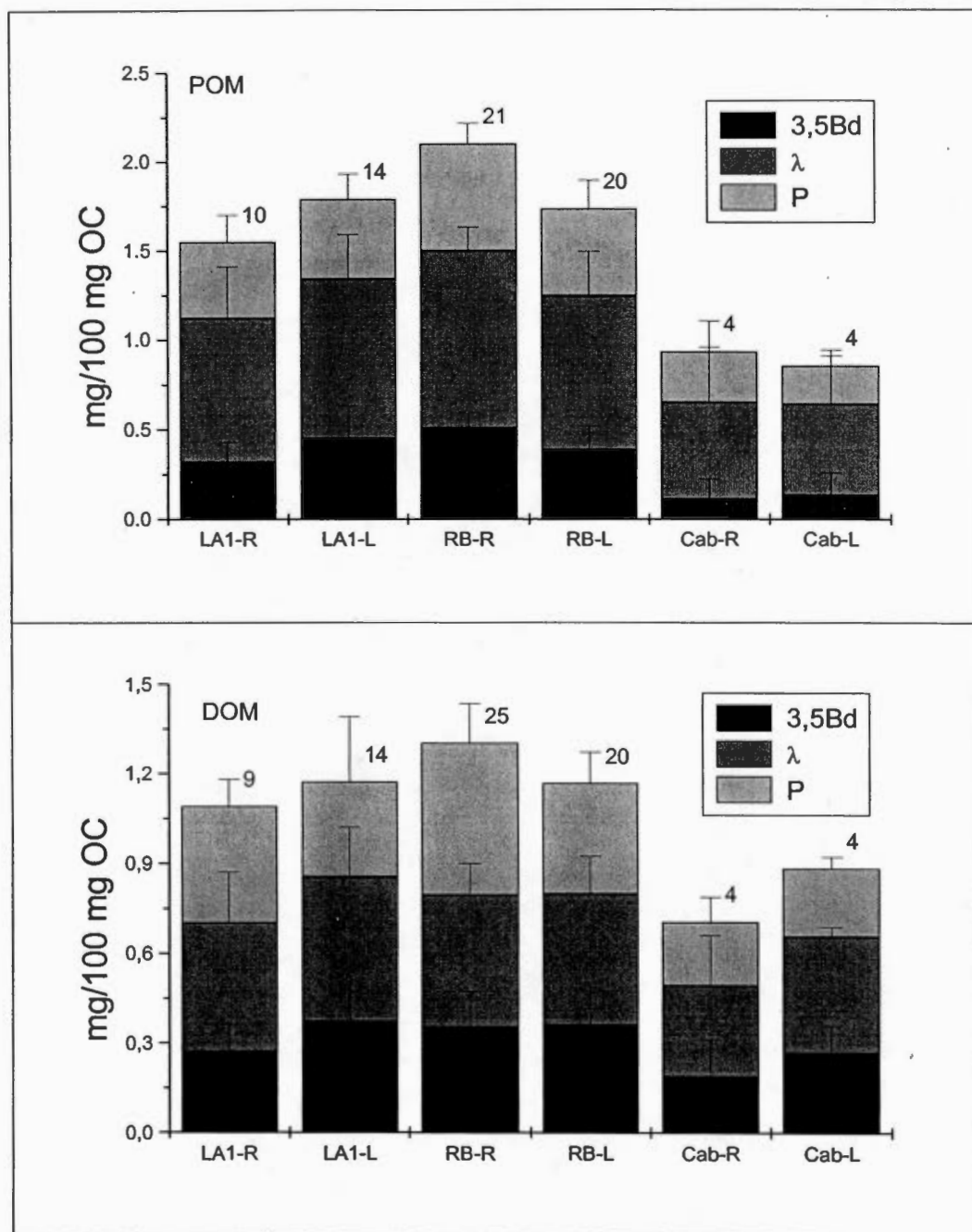
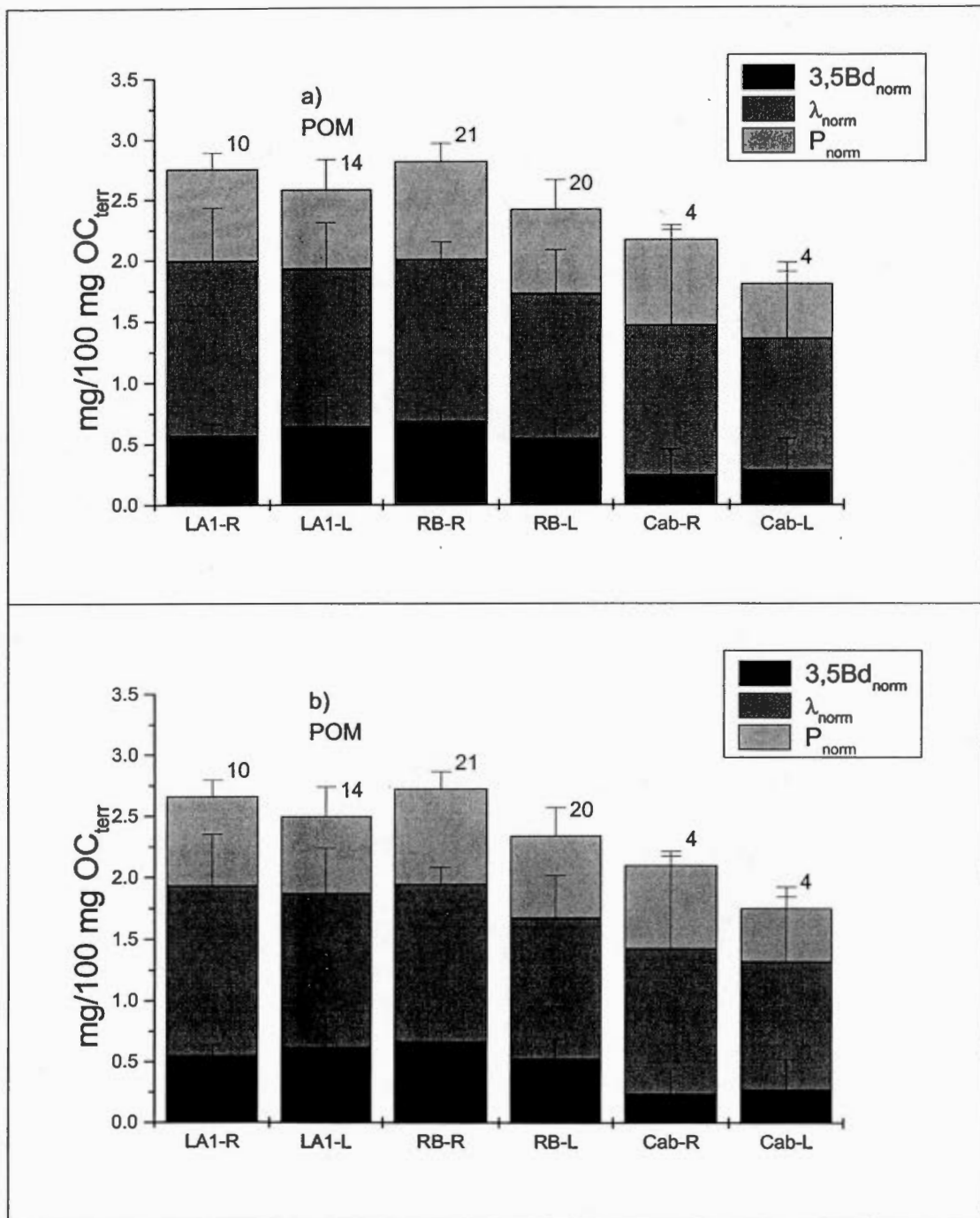


Figure 3.2: Biomarker concentrations of the reservoirs and lakes groups separated into 3,5Bd, λ and P.



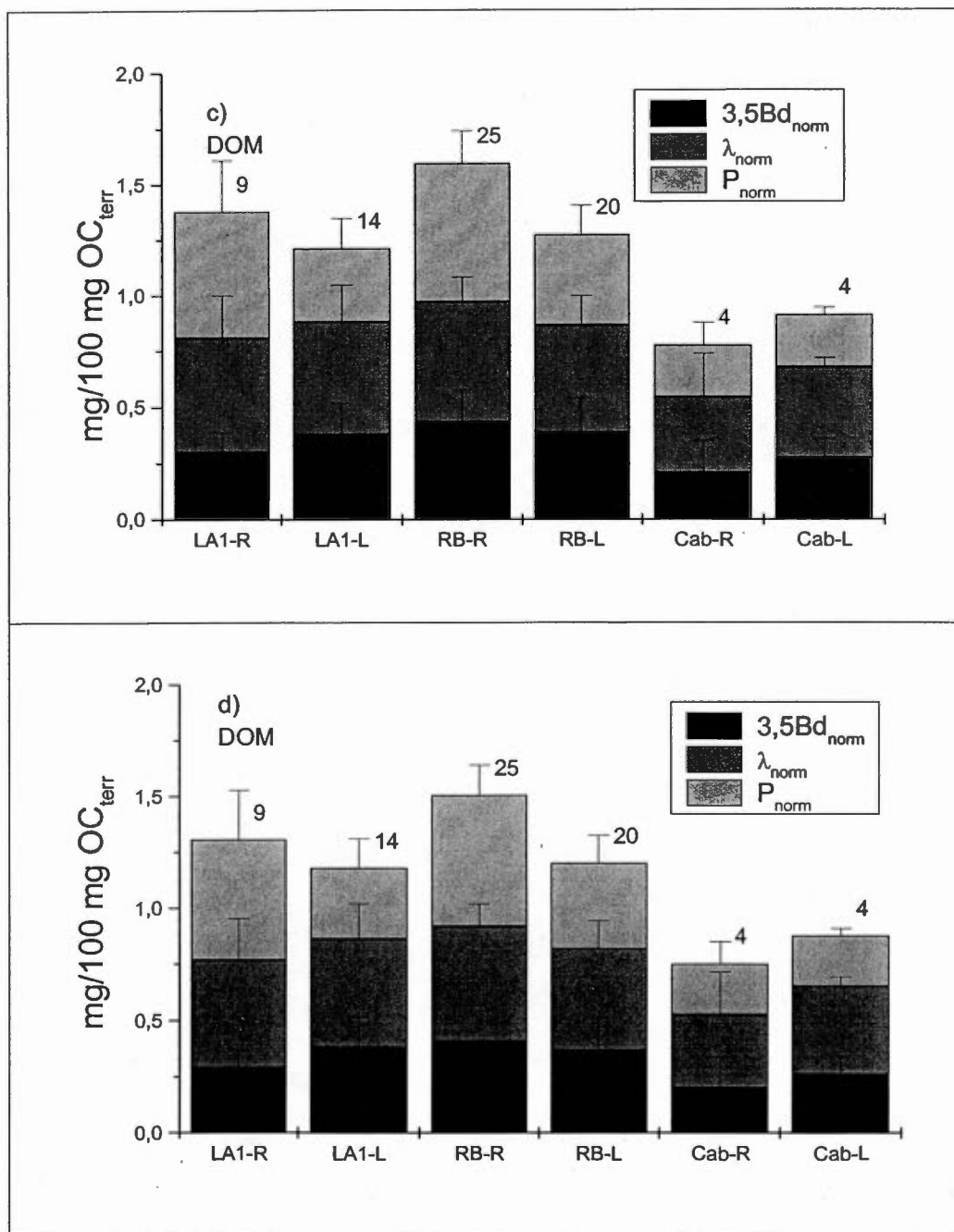


Figure 3.3: Normalized biomarker concentrations with respect to terrigenous organic matter for POM using a) 50 b) 25 and DOM using c) 63,8 and d) 58 for LA1 and Cabonga and 49 for RB as terrigenous and, for all, 10 as autochthonous C/N end member values (details in chapter 1).

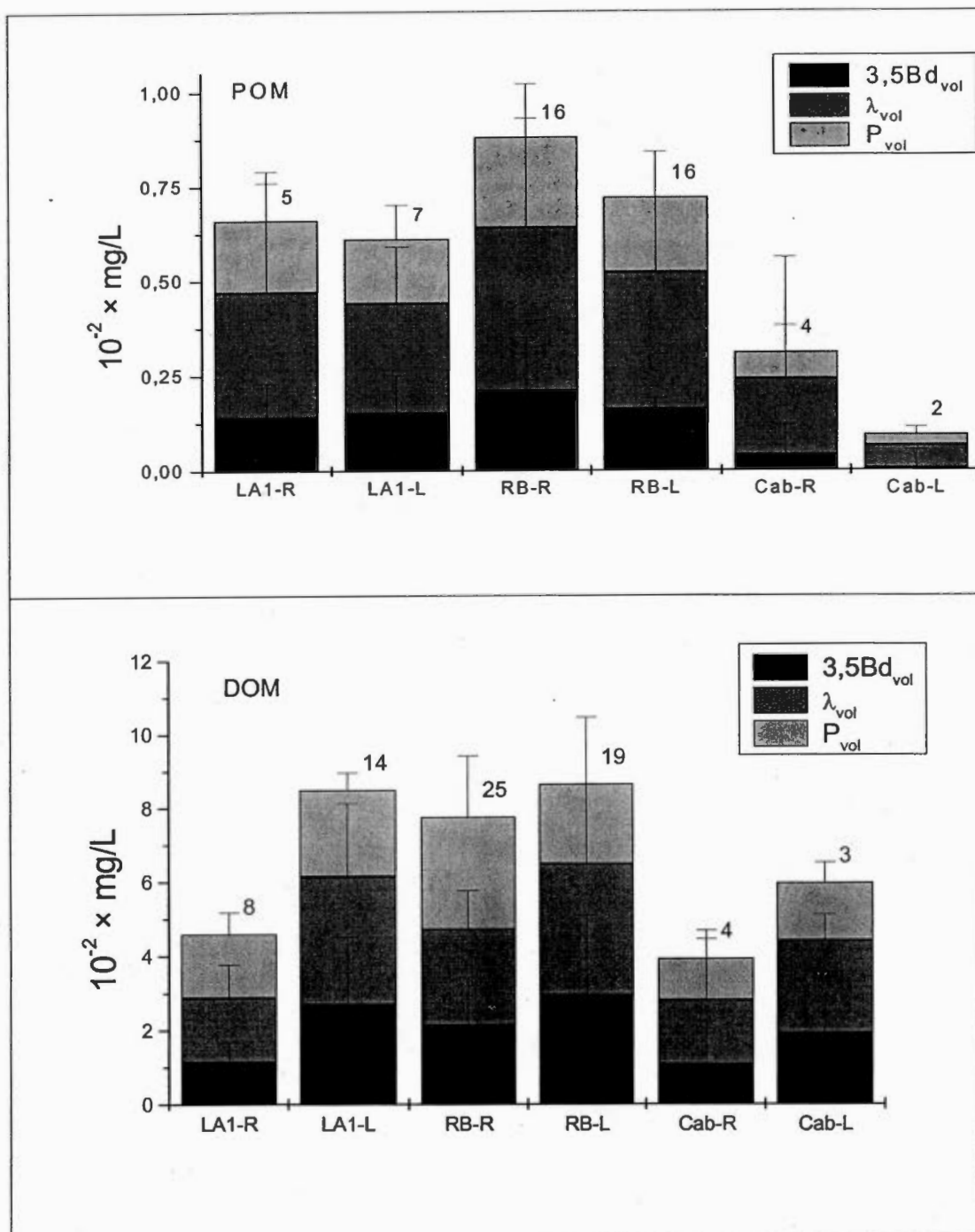
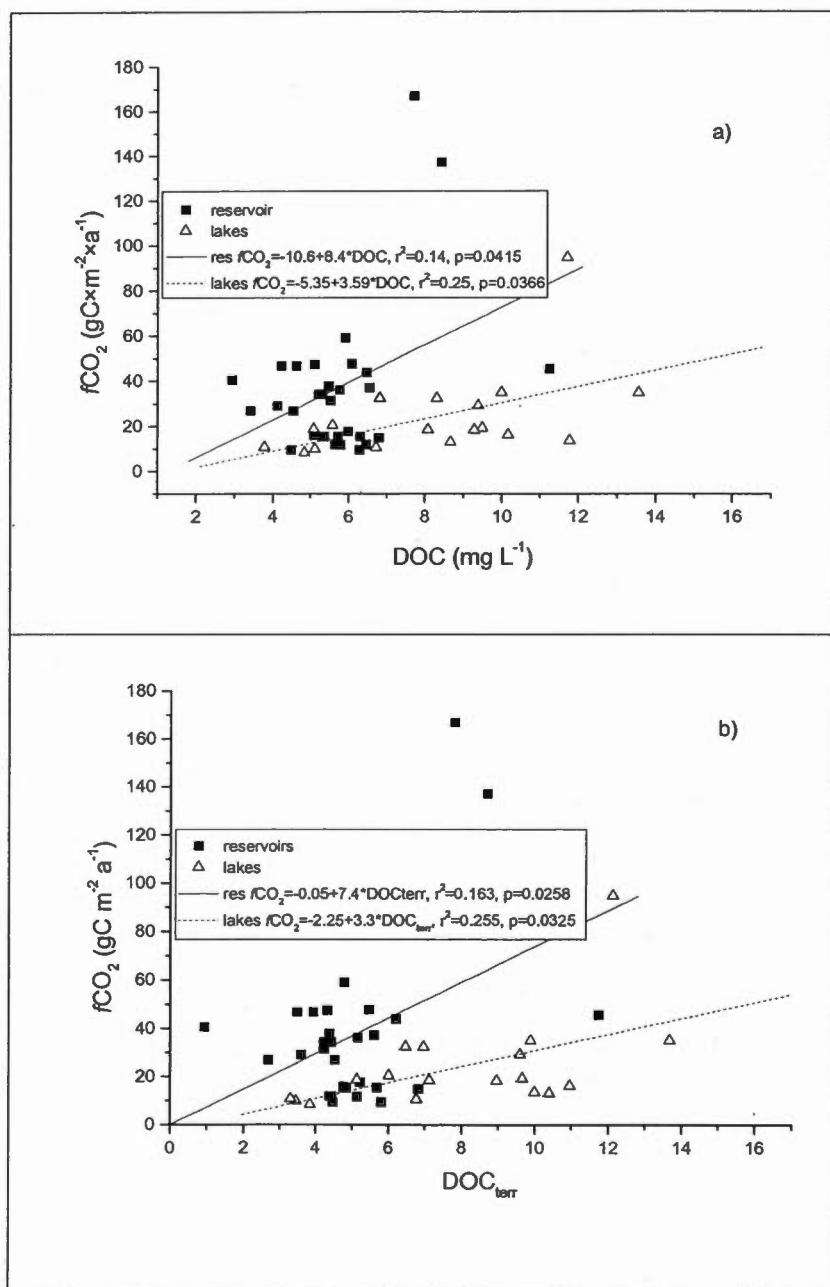


Figure 3.4: Volumetric biomarker concentrations. For POM, lakes Canard (LA1-L) and Vion (RB-L) are not included.



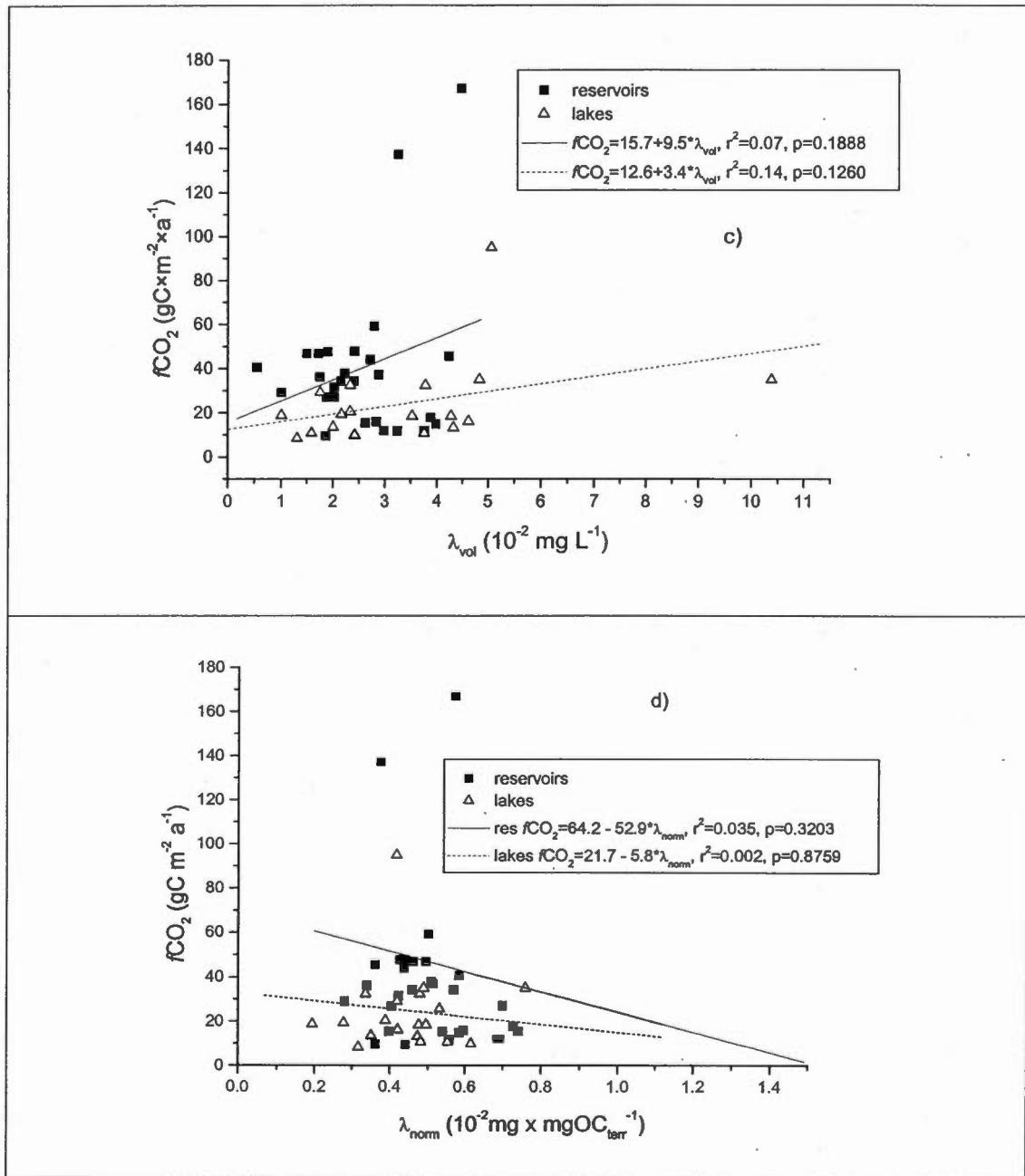


Figure 3.5: Correlation of diffusive CO₂ fluxes of the RB reservoir and lakes with a) DOC, b) DOC_{terr}, c) λ_{vol} and d) λ_{norm} . Daily CO₂ emission fluxes are converted into annual CO₂ emission fluxes assuming an ice-free period of 150 days: $f\text{CO}_2(\text{gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-2}) = (150/1000) \times f\text{CO}_2(\text{mgC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$

Table 3.1: OM characteristics of the LA1 and RB reservoirs and lakes subsets

		DOC (mgC/L)	DOC _{terr} (mgC _{terr} /L)		λ_{vol} (10 ⁻² mg/L)	λ_{norm} (mg/100gOC _{terr})		fCO ₂ (gC×m ⁻² ×a ⁻¹)
	n		min	Max		min	max	
LA1-R								
Inflow	1	2.77	2.51	2.60	1.06	0.41	0.42	-
Middle	7	5.49±1.35	4.70±1.35	4.91±1.38	2.18±0.85	0.50±0.17	0.52±0.18	19.31±6.64
Outflow	6	4.38±1.31	3.69±1.16	3.86±1.25	1.23±0.51	0.48±0.23	0.50±0.24	19.19±13.85
Total	14	4.66±1.61	4.14±1.36	4.33±1.42	1.75±0.89	0.48±0.19	0.51±0.19	19.26±8.36
LA1-L	14	7.17±3.66	6.89±3.46	7.13±3.58	3.44±1.99	0.48±0.16	0.50±0.17	-
RB-R								
Inflow	3	3.92±0.88	2.62±1.52	2.78±1.61	1.26±0.62	0.51±0.06	0.54±0.07	44.69±.57
NE	6	5.29±0.50	4.41±0.39	4.68±0.41	2.27±0.62	0.47±0.09	0.49±0.10	25.30±15.34
Center	8	5.75±1.09	4.53±0.46	4.80±0.49	2.71±0.53	0.53±0.11	0.57±0.11	30.90±17.52
SW	8	7.14±2.00	6.51±2.37	6.89±2.51	3.38±0.88	0.51±0.12	0.54±0.13	61.78±57.29
Total	25	5.87±1.58	4.91±1.88	2.52±1.99	2.65±0.94	0.51±0.10	0.54±0.11	41.09±36.58
RB-L								
NE	9	5.78±1.42	4.95±1.45	5.24±1.53	2.31±1.03	0.43±0.13	0.46±0.14	18.78±9.61
SW	11	10.38±1.60	9.74±1.61	10.32±1.70	4.44±2.39	0.46±0.12	0.49±0.13	29.25±24.45
Total	20	8.38±2.72	7.72±2.86	8.18±3.03	3.54±2.18	0.45±0.12	0.48±0.13	24.29±19.31
Cab-R	4	5.04±2.06	4.70±1.87	4.86±1.94	1.72±1.64	0.32±0.19	0.34±0.20	-
Cab-L	4	6.44±1.39	5.73±1.79	5.92±1.86	2.49±0.30	0.39±0.04	0.40±0.04	-

Table 3.2: Biomarker ratios for POM and DOM

	N	S/V	±	C/V	±	3,5Bd/V	±	P/(V+S)	±	(Ac/Ad) _s	±	(Ac/Ad) _v	±
POM													
LA1-R	10	0.18	0.04	0.077	0.043	0.51	0.09	0.59	0.13	0.72	0.26	1.23	0.40
LA1-L	14	0.21	0.08	0.069	0.028	0.62	0.16	0.58	0.24	0.74	0.21	1.39	0.56
RB-R	21	0.17	0.01	0.058	0.010	0.63	0.07	0.65	0.12	1.33	0.47	1.15	0.34
RB-L	20	0.22	0.05	0.060	0.011	0.60	0.19	0.63	0.15	1.36	0.43	1.22	0.23
Cab-R	4	0.31	0.11	0.080	0.034	0.26	0.09	0.79	0.37	0.74	0.18	0.79	0.29
Cab-L	4	0.28	0.09	0.070	0.038	0.29	0.24	0.50	0.21	0.49	0.02	0.65	0.14
DOM													
LA1-R	9	0.23	0.05	0.065	0.014	0.82	0.17	1.01	0.23	0.86	0.12	1.07	0.20
LA1-L	14	0.21	0.06	0.050	0.015	0.96	0.22	0.69	0.21	0.97	0.32	1.39	0.60
RB-R	24	0.17	0.05	0.076	0.019	1.02	0.37	1.27	0.29	1.41	0.33	1.10	0.29
RB-L	20	0.25	0.06	0.078	0.031	1.14	0.40	0.98	0.33	1.45	0.29	1.16	0.42
Cab-R	3	0.22	0.05	0.034	0.039	0.81	0.35	0.90	0.34	1.56	0.11	2.13	1.41
Cab-L	4	0.26	0.07	0.058	0.026	0.89	0.23	0.62	0.08	1.27	0.21	1.88	1.25

¹C/V of lakes Canard and Villon POM (0,75 and 0,216) and ²(Ad/Al)_s and (Ad/Al)_v of Lake Falaise bis (3,59 and 4,44) POM are not included in the means.

Table 3.3 a: Comparison of water column normalized biomarker concentrations with soil (for POM) and soil leachate (for DOM) biomarker concentrations, n as in table 3.1

(mg/ 100 mg OC)	Water column POM/soil ratios ¹								Water column DOM/leachate ratios ²							
	3.5Bd		λ		P		Total		3.5Bd		λ		P		Total	
	org	inorg	org	inorg	org	inorg	org	inorg	max	min	max	min	max	min	max	min
LA1-R	2.55	1.87	0.88	1.98	3.46	3.34	2.28	1.29	6.12	6.73	0.39	2.81	3.45	6.20	4.46	0.81
LA1-L	2.90	2.12	0.79	1.78	2.99	2.89	2.14	1.21	7.66	9.28	0.39	2.85	2.55	4.57	4.34	0.81
RB-R	2.06	1.18	0.89	0.99	4.27	2.53	1.30	1.35	1.20	1.77	0.35	0.47	1.96	2.96	1.05	0.68
RB-L	1.63	0.93	0.80	0.89	3.66	2.17	1.12	1.16	1.08	1.59	0.31	0.41	1.28	1.93	0.84	0.54
Cab-R	1.83	0.74	0.39	3.29	1.26	1.95	2.13	0.54	0.99	1.50	0.24	0.51	1.02	1.61	0.85	0.41
Cab-L	2.13	0.86	0.34	2.89	0.81	1.25	1.77	0.45	1.30	1.89	0.29	0.62	1.03	1.63	1.00	0.48

¹ Soil values are calculated based on values of Houel (2003) for Cabonga soils. ² Leachates values are from chapter 2. For Cabonga, the mean of LA1 and RB was used.

Table 3.3 b: End-member values used in table 3.3 a. Soil values are from Houel (2003) for LA1 and RB and were calculated based on values of Houel (2003) for Cabonga. Leachates values are from chapter 2; Cabonga values are means of LA1 and RB values.

	Soils							
	3.5Bd		λ		P		Total	
	Inorg	org	inorg	org	inorg	org	inorg	org
LA1	0.29	0.22	0.7	1.63	0.22	0.22	1.21	1.46
RB	0.56	0.33	1.29	1.49	0.31	0.19	2.16	2.22
Cab	0.31	0.13	0.36	3.18	0.35	0.56	1.02	3.87
	Leachates							
	3.5Bd		λ		P		Total	
	Org	inorg	org	inorg	org	inorg	org	Inorg
LA1	0.04	0.05	0.17	1.28	0.07	0.13	0.28	9
RB	0.23	0.36	1.09	1.54	0.2	0.32	1.52	1.86
Cab	0.14	0.21	0.63	1.41	0.14	0.23	0.9	1.37

CHAPITRE IV

MODELING THE CARBON DYNAMICS OF THE LA GRANDE HYDROELECTRIC COMPLEX IN NORTHERN QUEBEC

Sebastian Weissenberger*, Marc Lucotte, Stéphane Houel, Nicolas Soumis, Éric
Duchemin, René Canuel

Institut des Sciences de l'Environnement
Université du Québec à Montréal
C.P. 8888, Succursale Centre-Ville
H3C 3P1 Montréal, Qc
Canada

* corresponding author

To be submitted for publication in Ecological Modeling

4.1 Acknowledgments

This research was in part funded by a CRSNG/Hydro-Quebec/UQAM strategic research fund. The authors wish to acknowledge the financial support of S. Weissenberger by the GEOTOP, the Fondation de l'UQAM and the ISE-UQAM.

4.2 Résumé

Afin d'évaluer l'impact climatique d'une perturbation à grande échelle du cycle hydrologique continental, un modèle mécanistique semi-empirique du carbone du complexe hydroélectrique La Grande dans le moyen-Nord québécois a été conçu. Ce modèle comporte les émissions de CO₂ à l'interface eau-air, les entrées et sorties de matière organique terrigène particulaire et dissoute, les apports de matière organique des sols inondés ainsi que la sédimentation pour les sept réservoirs formant le complexe La Grande. Les sorties du modèle sont les flux et concentrations de matière organique terrigène particulaire et dissoute et celle provenant de l'érosion des sols inondés. Les données alimentant le modèle proviennent principalement des études de terrain de notre équipe de recherche dans les milieux étudiés. Les simulations indiquent que, durant les premières années suivant l'inondation, les apports de carbone organique des sols inondés dépassent les émissions de CO₂ à l'interface eau-air, impliquant que des quantités considérables de carbone organique sont exportées vers l'aval. Après la période initiale, le CO₂ émis doit provenir de la dégradation de matière organique provenant des bassins versants. Bien qu'avec le temps, les émissions de CO₂ par unité de surface diminuent, la quantité totale de CO₂ émis vers l'atmosphère est plus grande qu'avant la création des réservoirs. Une plus grande partie de la matière organique terrigène des bassins versants est donc minéralisée, ce qui a comme effet de réduire les apports vers l'océan. À l'aide de l'ensemble des flux de carbone simulés ici et des hypothèses documentées sur le devenir du carbone terrigène dans l'océan, l'impact net de la création des réservoirs sur le budget atmosphérique de CO₂ sur les périodes de simulation de 50 et 100 ans est évalué.

4.2 Abstract

A mechanistic semi-empirical carbon cycle model of the La Grande reservoir complex in northern Quebec, Canada was conceived in order to investigate the climate impact of such a large alteration of the continental water cycle. CO₂ emissions at the water-atmosphere interface, terrigenous dissolved and particulate organic matter inputs and outflows as well as sedimentation and carbon release from flooded soils have been taken into account. Most input data stems from previous research by our group on those ecosystems. The model includes the seven reservoirs of the La Grande complex and was run for periods of 50 and of 100 years. Terrigenous dissolved, particulate and suspended soil carbon fluxes and concentrations were computed. The model shows that soil carbon release from flooded soils exceeds CO₂ emissions during the first years of flooding and results in the downstream export of large quantities of eroded soil organic carbon. After the initial period, CO₂ emissions are fuelled by organic carbon originating from the drainage basin. Although CO₂ emissions fall to lower per area levels, the total amount of CO₂ emitted remains higher than before reservoir creation since the latter leads to a large increase in aquatic surface. Consequently, a larger percentage of the terrigenous organic matter from the watershed is mineralized in the aquatic system and less is exported to the ocean compared to the situation before the creation of the reservoirs. Using documented and measured ranges for per area CO₂ emissions and drainage basin inputs of terrigenous organic carbon and different literature-derived scenarios for the fate of terrigenous organic carbon in ocean, the net change in atmospheric carbon fluxes due to reservoir creations is evaluated over the 50 and 100-year periods.

4.3 Introduction

Lakes and streams have been increasingly recognized as carbon sources to the atmosphere in many climatic zones (Cole *et al.*, 1994; Kling *et al.*, 1991). Man-made lakes or reservoirs, which generally emit CO₂ and CH₄ (reviews in Duchemin *et al.*, 2002 and St. Louis *et al.*, 2000) increase the continental aquatic surface and thus lead to an increase in anthropogenic greenhouse gas fluxes to the atmosphere. St. Louis *et al.* (2000) estimated that reservoirs are responsible of 4% of worldwide anthropogenic CO₂ emissions. Those emissions are as of yet not taken into account in official greenhouse gas budgets established under the Kyoto protocol guidelines (IPCC, 1998), but may so during the second commitment period starting 2012 (Duchemin, pers. comm.). Since reservoir surface is continually increasing and hydroelectricity poised to provide an increasing share in the world energy demand, it is important to understand the impact of reservoirs on regional carbon cycles and atmospheric greenhouse gas emissions. The first studies on greenhouse gas (GHG) emissions from reservoirs (Rudd *et al.*, 1993; Kelly *et al.*, 1994) attributed them entirely to the degradation of the inundated vegetation and soils. In this context, GHG emissions were viewed as a transient phenomenon in young reservoirs, like the trophic upsurge induced by nutrient release from flooded soils, leading to enhanced planktonic and bacterial activity in the initial phase of the existence of a new reservoir (Ostrofsky, 1978; Grimard and Jones, 1982). Flooded soils are however not the only source of carbon for GHG emissions. As in natural lakes and streams, this carbon can also originate from terrigenous organic matter present in the water column. Mass balance calculation (Duchemin *et al.*, 1996; Weissenberger *et al.*, 1999) and studies on flooded soils (Houel, 2003) show indeed that GHG emissions of the magnitude and duration as measured in northern Quebec cannot be explained by the degradation of organic matter in flooded soils alone. If organic matter from the watershed is included as a carbon source for greenhouse gas emissions, those are not limited in time to the initial phase in reservoir creation, which explains why reservoirs aged 70 years or more still emit GHG. Furthermore, the studies by Houel (2003) show that carbon losses from flooded soils during the first years following reservoir creation exceed atmospheric emissions, thus raising the question of the fate of this displaced soil carbon. The creation of a reservoir therefore represents a multi-faceted perturbation of the carbon cycle,

which evolves over time. This is all the more true when several reservoirs are created in a cascade such as in the La Grande complex in northern Quebec.

In order to follow the temporal and spatial evolution of carbon fluxes and concentrations, a mechanistic carbon cycle model for the La Grande complex was conceived. The model relies mostly on empirical data and relations resulting from field studies by our group in the LA1 and RB reservoir. The considered carbon fluxes are organic matter inputs from the watershed, organic matter release from flooded soils, sedimentation and CO₂ emissions. Since allochthonous carbon of terrigenous origin and autochthonous carbon of planktonic origin have a different dynamic, the latter was excluded from this model. A comparison of model results and of terrigenous organic matter concentrations measured in reservoirs of the La Grande complex allows to test the validity of the underlying hypothesis and to identify shortcomings in available experimental data. A model such as the one presented here serves to establish a life-cycle assessment of carbon sinks and sources for a series of water bodies and to orient future research on carbon cycle measurements. Since it requires little specific data on topology, hydrodynamics or meteorology, it can be easily adapted to watersheds with similar soil and climatic conditions.

4.4 The model

4.4.1 Model Structure

The structure of the mechanistic model conceived for the present study is shown in figure 4.1. A complete description of the model structure is given in appendix 1. It comprises three types of terrigenous carbon (thick rectangles) in the water column: dissolved organic carbon (DOC), suspended soil particulate organic carbon (SOC) and suspended particulate organic carbon (POC). Carbon concentrations (thick rectangles) are given in mgC/L and carbon fluxes (arrows) in gC/a. The following empirically determined carbon flows are considered: carbon release from flooded soils via erosion, degradation and leaching, CO₂ emissions at the water-atmosphere interface and organic matter precipitation to the sediments. Organic carbon inputs from the watershed are estimated using measured OC concentrations in upstream lakes (chapters 1 and 3). The transformation of SOC to DOC via degradation and mineralization will be explained later. Carbon concentrations are computed

only in the water column. Thus, changes in carbon stocks in flooded soils, sediments as well as downstream and upstream water bodies (ovals in figure 4.1) are not modelled. The resulting changes in carbon stocks in the downstream estuary and in the ocean will however be questioned in the discussion section. Some fluxes of limited or presumably limited importance have been omitted for simplicity. This is the case of CO₂ emissions through bubbling, of CH₄ emissions and of the sedimentation of eroded soil organic carbon. To further simplify the model, all GHG emissions, including direct POC and SOC mineralization are subtracted from DOC and all sedimentation is subtracted from POC.

Primary production has been adiabatically eliminated since photochemically fixed CO₂ is returned to the atmosphere on a much shorter time-scale than the yearly model time step. In aquatic ecosystems, most autochthonous OM, i.e. OM produced by plankton cell secretion and autolysis is rapidly decomposed (Wetzel, 1983). Based on gross primary production ($337 \pm 42 \text{ mgC} \times \text{m}^{-2} \times \text{d}^{-1}$, Planas *et al.* (2005)) and on autochthonous dissolved organic carbon (DOC) concentrations and total autochthonous carbon (TOC) of 0.44 ± 0.32 to $0.58 \pm 0.33 \text{ mgC} \times \text{L}^{-1}$ or 2.6 to 3.5 $\text{gC} \times \text{m}^{-2}$ for DOC and 0.61 ± 0.38 to $0.76 \pm 0.40 \text{ mgC} \times \text{L}^{-1}$ or 3.7 to 4.6 $\text{gC} \times \text{m}^{-2}$ with a water column depth of 6 m (chapter 1), the characteristic lifetime of autochthonous organic matter (OM) in the LA1 reservoir is 8 to 10 days for DOC and 11-13.5 days for TOC, which is considerably shorter than the time-scale involved in this model. Of interest for this study is only the fraction of autotrophic primary production buried in the sediments, which can be deduced from measured sedimentation rates and the terrigenous fraction of sediment organic matter as explained below.

The La Grande hydroelectric complex consists in 6 reservoirs aligned in the East-West direction: Caniapiscou, Laforge-2 (LA2), Laforge-1 (LA1), La Grande-4 (LG4), La Grande-3 (LG3) and Robert-Bourassa (RB) and the Estmain-Opinaca (EOL) Reservoir, which drains from the south into the RB Reservoir (figure 4.2). The model scheme described in figure 4.1 applies to each of the reservoirs. Except for the head-water reservoirs Caniapiscou and Eastmain-Opinaca, inflows originate both from the upstream reservoir and from the drainage basin.

The reservoirs will be considered as being well mixed, except for the RB Reservoir, which is divided in three zones. This is a reasonable assumption since the water residence

time in of the reservoirs and reservoir zones is inferior to the yearly time-step. The vertical mixing time is very short compared to the yearly time-step. It is of the order of days (Duchemin, 2000), which is partly due to the fact that the reservoirs are almost never stratified (Schetagne, 1992).

4.4.2 Differential equations

$$dDOC/dt = k_{in} DOC_{up} + k_{db} DOC_{db} - k_{out} DOC + (A/V) DEG + SOL - (A/V) GHG$$

where

DEG = DOC release from flooded soils via degradation and leaching per unit area

SOL = water column degradation and transformation of SOC into DOC

GHG = GHG emissions per unit area

A and V are the reservoir area and volume, the subscripts *in*, *out*, *up*, *db* and *out* refer to the reservoir in-and outflow, the upstream reservoir and the drainage basin, respectively

$$dSOC_i/dt = k_{in} SOC_{up,i} - k_{out} SOC_i + (A/V) EROS - SOL_i$$

where EROS = POC release from flooded soils through erosion per unit area

the subscript *i* refers to SOC from the upstream and the respective reservoir.

$$dPOC/dt = k_{in} POC_{up} + k_{db} POC_{db} - k_{out} POC - (A/V) SED$$

where SED = sedimentation per unit area

k_{in} , k_{out} and k_{db} are the dimensionless flow rates (inverse residence times) of the reservoir inflow(s) and outflow(s) and from the drainage basin inflow.

Note: for simplicity, all GHG emissions, including direct POC and SOC mineralization are subtracted from DOC and all sedimentation is subtracted from POC.

4.4.3 Numerical Method

Time resolved simulations are performed with Stella 6, HPS Computing using a Runge-Kutta 4 integration method and $dt = 0.005$. Simulations are run from 1978 until 2028 or 2078, fifty or hundred years after flooding of the youngest reservoir. Runs are started 8 years prior to 1978 in order to establish steady state conditions.

4.4.4 Input Data

4.4.4.1 Physical characteristics (table 4.1)

Reservoir volume, surface area and water discharge are taken from Hydro-Québec (1992; 1998). They are similar to those on R-ArcticNet (Env. Can., 2004), where monthly discharges are available for the period from 1960 until 1978 for 28 sites in the James Bay territory. Water discharges from the drainage basin to the reservoirs are obtained by balancing inflows and outflows. Reservoir areas and volumes are taken from Hydro-Québec (1998). Surface areas are given at maximum level. Dimensionless flow rates are calculated as water discharge divided by reservoir volume.

The total watershed covered in this model is 244 068 km² (Marsan et Coupal, 1981), of which 175 000 km² drain into the La Grande complex (Hydro-Québec 1992, SEBJ 1987), the Caniapiscou, Eastmain and Opinaca rivers being only partially diverted.

4.4.4.2 Total and terrigenous organic carbon concentrations in the water column

DOC and POC concentrations were measured in the LA-1 and R-B reservoirs and in natural lakes in five field trips in the summers of 1998, 2000 and 2001 (chapter 1). Concentrations of terrigenous DOC and POC are calculated via their terrigenous percentages, using a binary mixing model based on C/N ratios (chapter 1) and comprise a lower and a higher estimate depending on the chosen terrigenous end-member value (table 4.2).

DOC_{terr} and POC_{terr} of lakes are used in order to establish the inflow values to the reservoirs, since all sampled lakes drain into the LA1 or RB reservoir. DOC_{terr} and POC_{terr} in reservoirs will serve as comparison values for model results.

The terrigenous DOC and POC concentrations for the lakes groups are taken from chapter 3. The influence of drainage basin can be seen. DOC_{terr} of lakes in the RB region are higher than those in the LA1 region. Within the RB region, lakes in the southwest part of the drainage basin (Desaulniers, Yasinski and Vion) have higher DOC_{terr} concentrations than those in the northeast part (Patoukami and Ukau). DOC_{terr} concentrations of the northeast RB lakes are lower than those of the LA1 region. However, one of the two lakes (Patoukami) was specifically chosen because of its low DOC concentration, the other one (Ukau) having DOC_{terr} concentrations similar to the LA1 lakes. It was therefore chosen to take the value of LA1 lakes (min. 6.89 ± 3.46 , max. 7.13 ± 3.58) as the inflow values for all reservoirs upstream of RB and for the RB northeastern zone and the DOC_{terr} value of the southwest RB lakes (min. 9.74 ± 1.61 , max. 10.32 ± 1.70) as inflow values for the southwest part of the RB reservoir and for the EOL reservoir.

It was verified using pair correlation that the sampling season, the sampling depth or sampling in the photic/aphotic zone has no significant influence on OC_{terr} concentrations.

The values chosen here are consistent with other literature estimate of organic carbon transport by northern rivers. The calculated inputs of DOC_{terr} to the LG complex are 108 to $113 \times 10^{10} \text{ gC} \times \text{a}^{-1}$, equivalent to 4.4 to $4.6 \text{ gC} \times \text{a}^{-1}$ per m^2 drainage basin area using the above figures. This figure is in agreement with an average of 0.8% (Kwon and Schnoor, 1994) to 1.3% (Schlesinger, 1997) of the net primary production (NPP) of land biota, amounting to 1 - $5 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$, being normally lost to lotic waters (table 4.3). It is higher than the figures for two Arctic rivers, 2.049 and $1.942 \text{ gC} \times \text{a}^{-1}$ per m^2 drainage basin area for the Yenisei and the Mackenzie (carbon export from Lobbes *et al.* (2000) and Hansell *et al.* (2004) and drainage basin areas from Environment Canada (2004)), which both partly drain tundra and taiga vegetation with lower carbon export coefficients than boreal forests (Schlesinger and Mellack, 1981).

4.4.4.3 Processes in flooded soils

Degradation rates of forest soils are based on Houel *et al.* (submitted), who compared natural forest soils with their flooded counterparts in two boreal reservoirs, LA1 (7 years old at time of sampling) and RB (21 years old). Carbon losses are partitioned between 3 types of losses: erosion of cladina (superficial soil horizon), erosion in the organic soil horizon and degradation-leaching (table 4.4). Carbon quantities in forest soils were $6532 \pm 999 \text{ gC} \times \text{m}^{-2}$ in the LA1 and $2996 \pm 1284 \text{ gC} \times \text{m}^{-2}$ in the RB organic horizons (Houel *et al.*, 2006). No losses were measured in the inorganic soil horizon.

In the model, 99% of erosion was assumed to occur within the first seven years of flooding, according to the observation by Houel *et al.* (submitted) that the extent of degradation is similar in the 7 year old and the 25 year old reservoir. The corresponding yearly fluxes for the first two years following flooding are given by the equation $k \times Q_{\max} \times \exp(-k \times \text{time since flooding}) \times 0.85 \times A/V$, where Q_{\max} is the total quantity of eroded carbon (table 4.4) and $k = 0.7$. A and V are the reservoir area and volume. The factor 0.85 arises from the fact that 85% of reservoir area is newly flooded land and 15% was already aquatic surface. Soil losses by erosion are added to the soil POC pool.

Soil OC in the water column was assumed to degrade at the same rate as soil OC in soils. Q_{\max} is 40.5% of SOC concentration, corresponding to the fraction of OC lost in soils through degradation and leaching (table 4.4). All losses through degradation and dissolution of soil POC in the water column are added to the DOC pool. Soil POC fluxes are calculated separately for POC originating from every reservoir.

Losses from soils by degradation or leaching produce CO_2 , DOC and some CH_4 , most of which is oxidized to CO_2 in the water column. To simplify the model, all those losses were added to the DOC pool. The corresponding flux is given by $k \times Q_{\max} \times \exp(-k \times \text{time since flooding}) \times 0.85 \times A/V$, where $k = 0.7$ and $Q_{\max} = 1421 \text{ gC} \times \text{m}^{-1} \times \text{a}^{-1}$ for Caniapiscau, LA2 and LA1 and $667.36 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$ for LG4, LG3, RB and EOL (table 4.4).

4.4.4.4 Atmospheric GHG emissions

Three different approaches were used in order to model diffusive CO₂ emissions from the reservoirs. In the first approach, the evolution of diffusive CO₂ emissions over time was modeled using a regression of published fluxes of Quebec reservoirs (table 4.5) versus 1/t (figure 4.3). Emission data in mgCO₂×m⁻²×d⁻¹ were converted in gC×m⁻²×a⁻¹ using an ice-free period of 150 days. Fluxes from Duchemin (2000), which are given on a monthly per site basis, were recalculated as yearly averages giving equal weight either to all sites of the same reservoir. Data from Tremblay *et al.* (2005) and Duchemin *et al.* (2002) that is identical or partly identical to data in Duchemin (2000) of Tremblay *et al.* (2004) was excluded. For fluxes exceeding the initial period (the asymptotic term for $t \rightarrow \infty$), values available from our field studies for the LA1 and RB reservoirs and zones within the RB were used. Further data for the reservoirs under study from Tremblay *et al.* (2005) was used. For the remaining reservoirs, the values from the regression were kept. The regression in figure 4.3 was retained for the model. In the second approach, the slope of the regression in figure 4.3 was kept, but the asymptotic term replaced by fluxes measured in 2001 to 2004 by Soumis *et al.* (in press) or Tremblay *et al.* (2005), which are available for every reservoir in the La Grande complex. Those fluxes are usually smaller than the asymptotic term in the regression in figure 4.3, which can be seen as a consequence of giving exaggerated weight to the high emissions of younger reservoirs, more prominent in the data set.

Alternatively, in a third approach, we used an empirical relation between DOC_{terr} concentrations and diffusive CO₂ fluxes established for the RB reservoirs and lakes in the RB region (chapter 3). Regression curves for the RB reservoir and lakes are given in equations (1) and (2), where (a) is for the high and (b) for the low DOC_{terr} estimate.

$$\text{reservoir: } f\text{CO}_2 = (-0.05 + 7.38 \times \text{DOC}_{\text{terr}}) \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}, r^2 = 0.17, p = 0.0258, n = 25 \quad (1a)$$

$$\text{reservoir: } f\text{CO}_2 = (-0.05 + 7.82 \times \text{DOC}_{\text{terr}}) \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}, r^2 = 0.17, p = 0.0258, n = 25 \quad (1b)$$

$$\text{lakes: } f\text{CO}_2 = (-2.25 + 3.30 \times \text{DOC}_{\text{terr}}) \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}, r^2 = 0.26, p = 0.0325, n = 19 \quad (2a)$$

$$\text{lakes: } f\text{CO}_2 = (-2.25 + 3.50 \times \text{DOC}_{\text{terr}}) \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}, r^2 = 0.26, p = 0.0325, n = 19 \quad (2b)$$

4.4.4.5 Sedimentation

Due to the complex hydrodynamics and the erosion and resedimentation processes in different reservoir zones, sedimentation rates may vary considerably within large reservoirs like the ones studied here. Sedimentation rates used here are based on Pb-210 analysis in the RB Reservoir (Courcelles, 1998) and the Cabonga Reservoir (Houel *et al.*, 2006), yielding sedimentation rates around $0.1 \text{ cm} \times \text{a}^{-1}$. This value is similar to those of natural lakes in the La Grande region (Courcelles, 1998), despite the fact that sedimentation rates of reservoirs are often higher than that of natural lakes (Mulholland and Elwood, 1982; Dean and Gorham, 1998). According to Mulholland and Elwood (1982), a sediment density of $1 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ and a carbon content of 1.5% are assumed. This yields a carbon burial of $15 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$. The terrigenous fraction of sediments decreases from the shore to pelagic sites. Houel (2003) determined, based on C/N ratios, that the autochthonous fraction in Cabonga Reservoir sediments were 0.77 for the pelagic site and 0.59 and 0.32 for two sites nearer to the shore. Using C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}$ signatures, Lazerte *et al.* (1983) concluded that the autochthonous fraction in Lake Memphremagog sediments decreases from 0.5 to 0.6 in pelagic sediments to nearly 0 in neretic sediments. Due to large size of the reservoirs modeled here, the values of 0.77 for the autochthonous and 0.23 for the terrigenous fractions were deemed to be the most plausible ones.

4.5 Results

4.5.1 Comparison of measured and calculated values

Table 4.6 is a comparison of calculated and measured OC concentrations for old reservoirs, after the transience period following the creation of the reservoirs has subsided. Scenario (1) yields lower DOC_{terr} concentrations than measured ones for all zones except EOL and RBsw. Scenarios (2) and (3), although based on different and uncorrelated approaches to estimate CO_2 emissions, yield similar results, except for LG3, for which measured CO_2 fluxes are high. They generally yield a better agreement with measured concentrations than scenario (1), especially for the zones with a larger number of filed measurements (LA1, RBsw, RBne, RBc). For scenario (2), calculated values are within 10% of measured ones for all those zones except RBc, for scenario (3) they are below 6% for all

those zones. All 3 scenarios overestimate the EOL outflow. Scenarios (2) and (3) overestimate the LA2 outflow. Scenario (2) under- and scenario (3) overestimates the LG3 outflow. All outflow sites are characterized by 2 samples only.

Calculated POC_{terr} concentrations are largely inferior to measured ones, sometimes falling to 0. When reducing the sedimentation rate by two, calculated concentrations are between 50% higher and 46% lower than measured ones, suggesting a larger spatial variability in POC_{terr} concentrations.

4.5.2 Evolution of fluxes and concentrations over time

Figures 4.4, 4.5 and 4.6 illustrate examples of the evolution of carbon fluxes and concentrations over time as the successive reservoirs are created.

In Figure 4.4, the fate of soil organic carbon eroded or leached from flooded soils is followed, as it is transported and degraded (in this model transformed into DOC_{terr}) in all downstream reservoirs. The LA2 Reservoir, flooded in 1996, was chosen for this illustration. Results are similar for the other reservoirs. The degradation maximum of SOC from the LA2 Reservoir is delayed as the SOC progresses to downstream reservoirs. The time-lag in degradation maximum is a function of residence times of the respective reservoirs. It reaches two years after impoundment in the RB reservoir. The magnitude of SOC degradation depends on two factors. It is a function of water residence time of each reservoir. Thus, the degradation of SOC is higher in the LG3 than in the three upstream reservoirs. It is also an inverse function of decreasing SOC concentrations with increasing distance from the newly impounded reservoir. Therefore, SOC degradation in the RB Reservoir is smaller than in most upstream reservoirs, despite a large water residence time. Soil erosion and degradation-leaching in flooded soils (figure 4.4, insert) contribute almost equally to water column OC_{terr} . The degradation of SOC in the water column represents a small flux compared to those two fluxes. Consequently, most SOC must be washed out of the reservoir complex.

When annual carbon fluxes and concentrations in two of the reservoirs (LA1 and the further downstream and larger RB) are observed over time (figure 4.5), it can be seen that the carbon fluxes from flooded soils largely outweigh CO_2 emissions during the first years of

flooding. After five years, CO₂ emissions become larger than soil carbon release. DOC_{terr} and SOC concentrations (figure 4.6) show peaks of increase upon flooding of the respective reservoir and also of an upstream reservoir. In the LA1 reservoir, the SOC maximum is 35 mg/L and the DOC_{terr} maximum 25 mg/L. In the RB reservoir, the SOC and DOC_{terr} maxima are only 9 and 18 mg/L. The larger depth of the RB reservoir means that the released soil carbon is diluted in a larger volume of water. CO₂ fluxes calculated using the regression vs. DOC_{terr} show increases at every upstream flooding episode, while in the other two scenarios, they decrease exponentially with time since flooding.

4.5.3. Changes in carbon fluxes over the simulation period

Tables 4.7 and 4.8 summarize the changes in carbon fluxes resulting from the creation of the reservoir complex cumulated over a 50 or 100-year period.

Table 4.7 shows the cumulated carbon fluxes over the two simulation periods of 50 and 100 years. Over both periods, CO₂ emissions are higher and downstream DOC_{terr} exports to the James Bay and Ungava Bay lower in the presence than in the absence of reservoirs. The increase in CO₂ emissions is larger than the decrease in DOC_{terr} outflows because of the contribution of DOC_{terr} from flooded soils. This DOC_{terr} originating from degradation and leaching in flooded soils and from degradation of SOC in the water column is equivalent to 16-17% of drainage basin DOC_{terr} inputs over the 100 year period and 32-33% over the 50 year period. Over the shorter time period, the DOC_{terr} export is only slightly larger for the simulation without reservoirs. The model also predicts that over 80% of all eroded soil carbon is exported out of the reservoir complex. Over the 50 year period, this flux is similar to the decrease in DOC_{terr} outflow using scenario (1) and higher using scenarios (2) and (3). The total OC_{terr} outflow is therefore higher in the presence of reservoirs over a 50-year period. It remains lower over the 100-year period. POC outflows decrease in the presence of reservoirs since sedimentation increases. Changes in POC_{terr} fluxes are small compared to DOC fluxes.

Table 4.8 extrapolates model results to their significance for the net increase in carbon fluxes to the atmosphere (changes in sources-sinks) considering all changes in carbon fluxes to the atmosphere between the situation before and after reservoir creation based on

the model results presented in table 4.7. Besides the difference in CO₂ emissions only, four scenarios are considered. In the central scenario, it is assumed that DOC behaves conservatively in the ocean, i.e. no DOC is mineralized in estuaries or in the ocean within the considered time frame and that 70% of POC and SOC are mineralized in the estuary and ocean. This means that an additional carbon sink of the magnitude of 70% of the difference in terrigenous POC buried in sediments and an additional carbon source of 70% of all SOC exiting the La Grande system have to be considered. In estimate A, 100% and in estimate B, 0% of POC and SOC mineralization in estuary and ocean are assumed. In estimate C, it is assumed that 10% of DOC is mineralized in estuary and ocean, which entails that 10% of the CO₂ emitted in reservoirs in excess of emissions without presence of reservoirs would have been emitted later downstream and that 10% of all DOC originating from flooded soils (directly via leaching and degradation and indirectly via degradation of SOC in the water column) will be mineralized downstream of the reservoir. In all estimates, the increase in sedimentation of autochthonous OC (total sedimentation multiplied by the autochthonous fraction) is considered as an additional carbon sink. This can be summarized in equation 3:

$$\text{estimate total} = \Delta\text{GHG} \times (1 - f_1) - \Delta\text{SED}_{\text{terr}} \times f_2 + \text{SOC}_{\text{outflow}} \times f_2 + \text{DOC}_{\text{soil outflow}} \times f_2 - \Delta\text{SED}_{\text{aut}}$$

(Equation 3)

where f_1 (f_2) = fraction of DOC (POC and SOC) mineralized in estuary and ocean.

Over the 100-year period, compared to the difference in CO₂ emissions alone, differences are smaller for all estimates due to the carbon sink created by the sedimentation of autochthonous organic matter. The difference is higher in estimate A and lower in estimate B than in the central estimate because of the respective emission of 100%, 0% and 70% of the SOC exported downstream. The difference is lower in estimate C than in the central estimate since the offset of 10% of additional emissions outweighs the emission of 10% of the DOC origination from flooded soils. Over the 50-year period, the difference is smaller only in estimate B, but larger in the other scenarios because the mineralization of SOC, which is independent of the considered time period, has more impact on the total budget.

4.6 Discussion

4.6.1 Model sensitivity and underlying assumptions

Using OC_{terr} concentrations measured in reservoirs in the La Grande complex and comparing them to model outputs, the sensitivity of model predictions with respect to chosen input values and hypothesis can be analyzed and interpreted.

The results in table 4.6 show that the magnitude of CO_2 emissions is the main uncertainty factor in the evaluation of carbon fluxes. DOC_{terr} concentrations calculated using estimate (1) are systematically lower than measured concentration, suggesting that this scenario may overestimate CO_2 emission fluxes. Indeed, emissions from the regression vs. time are higher than measured fluxes, which were all measured within the last 5 years and fluxes from the regression vs. DOC_{terr} . It therefore appears that in this regression, the decrease of CO_2 fluxes over time is underestimated and therefore, asymptotic fluxes for $t \rightarrow \infty$ are overestimated.

Calculated DOC_{terr} using measured fluxes (estimate (2)) and the regression of measured fluxes vs. DOC_{terr} (estimate (3)) on the other hand lead to a better agreement between calculated and measured DOC_{terr} in most reservoirs zones, especially in the four zones which have been characterized by a larger number of samples. For the other sites, especially the outflow sites of the LA2, LG3 and EOL reservoir, the limited sample size does not allow to say with enough certainty whether the model accurately represents actual DOC_{terr} concentrations. In the RB reservoirs, DOC_{terr} is better predicted by estimate (3) than estimate (2), especially in the central zone. The two estimates are in pronounced disagreement only for the LG3 reservoir in which CO_2 emission fluxes (measured in 2003) are particularly high and measured DOC_{terr} concentrations (measured in 2001) low. The high flux used for the LG reservoir are the cause for the low DOC_{terr} concentrations in this estimate (2) for this reservoir, but also for the central zone of the RB reservoir, situated downstream of LG3, which are also lower than measured values. If LG3 emissions in estimate (2)

were set at a lower value, the results of estimates (2) and (3) would be in very good agreement, since the other predicted DOC_{terr} concentrations are no more than 11% apart and only one more than 6%.

As few measurements are available for CO_2 emissions from lakes and are characterized by a large variability, it is difficult to define a values representative either of the drainage basin of each reservoir or of the entire region. The choice of assigning the long-term fluxes for reservoirs predicted from the regressions vs. time as lake emissions likely leads to an overestimation of those fluxes. This does not apply to scenario (3) in which fluxes are calculated with a lake-specific regression curve.

Other factors of uncertainty are the terrigenous fraction of OC and the OC_{terr} export from the watershed. The terrigenous fraction depends on end-member values for C/N ratios of pure terrigenous OM. This affects DOC_{terr} and POC_{terr} inflows, but not CO_2 emissions, except slightly in scenario 3 or SOC fluxes. The input from the drainage basin is consistent with other estimates based on different methods, such as the fraction of NPP exported or DOC loss per m^2 of drainage basin.

The quantities of OC released from flooded soils are deduced from studies on sites of podzolic forest soils in two reservoirs of the La Grande complex. The behavior of wetlands, which represents 10% of the territory, but a larger share of total soil carbon, is not known. As peat and wetlands contain mainly aged organic matter, this OC can be supposed to be less degradable than the studied podzolic forest soils. If erosion removes large quantity of peat OC, the most likely impact would be an increase in SOC and DOC fluxes to the ocean.

Some uncertainty also remains with respect to the fate of the eroded soil OC. In this model, the rate of degradation of SOC to DOC in the water column is taken to be identical to flooded soils. Due to different conditions prevailing in soils and in the water column, the degradation may be higher or lower. The sedimentation rate has been left constant, although it seems likely it is higher in the first years of flooding since part of the eroded SOC can be expected to settle within the reservoirs. Yet, no large deposits of sediment SOC have been found in older reservoirs (Houel, 2003).

In some scenarios (table 4.6), POC_{terr} concentrations fall to zero as the sedimentation over the cumulated surface of the reservoirs exceeds the terrigenous POC inputs. The magnitude of sedimentation may be overestimated. Sedimentation rates determined by Courcelles (1998) have been measured in sites closer to the shore, which receive considerably more terrigenous inputs, as witnessed amongst others by Lazerte *et al.* (1983) in the Lake Memphremagog. Furthermore, those studies were conducted at a time when reservoirs were still being created, which may lead to higher sedimentation rates as eroded SOC settles in other parts of the reservoir complex and primary productivity is high as a result of nutrient release from flooded soils. A slight overestimate of sedimentation also stems from the reservoir surface, which is given at maximum level and not at average level. The total disappearance of POC_{terr} in some scenarios is also the result of a model simplification in that sedimentation is drawn entirely from POC_{terr} and not from SOC. This simplifying assumption seems however justified by studies from Houel (2003), who finds no visible trace of eroded and resettled soil carbon in reservoir sediments.

4.6.2 Extent of OC_{terr} degradation and mineralization and governing factors

The mineralization rates of inflowing DOC_{terr} deduced from this model, 71% to 74% for estimate (1), 49% to 52% for estimate (2) and 40% to 52% for estimate (3), for high and low DOC_{terr} estimate, respectively, are comparable to those measured or calculated elsewhere. Richey *et al.* (1991) measured a 30% disappearance of total OC in the Amazon River. In a study of 21 Scandinavian watersheds, Algesten *et al.* (2000) deduced a loss of 30 to 80% of OC, the loss percentage being strongly correlated to residence time. Hanson *et al.* (2000) calculate a 60% loss rate of OC in lakes in Wisconsin. Given the long residence time of water in the La Grande complex, mineralization rates calculated here would be expected to lie in the higher range of literature values.

These mineralization rates exceed the labile fraction generally found in aquatic organic matter, which is around 19% in the ocean and in rivers and around 14% in lakes (Søndergaard et Middleboe, 1995). This is because this fraction only covers organic matter degraded bacterially over periods of a few weeks. In the present case, the time frame is much longer; of the order of two years and biotic as well as abiotic degradation pathways intervene.

Photochemical degradation plays a particularly important role since colored OM, typical of terrestrially derived OM is the most reactive fraction of OM with regards to photochemical degradation, while it is the least reactive with respect to bacterial degradation. In the LA1 reservoir, photochemical degradation can account for 56-92% of atmospheric CO₂ emissions (Soumis *et al.*, in press).

According to the regression curves of CO₂ emissions vs. DOC_{terr} and other OM characteristics (chapter 3), DOC degradation at equivalent quantity and quality is more efficient in reservoirs than in lakes. While the reasons are not known, several explanations can be suggested. One explanation is the release of limiting elements by flooded soils, in particular phosphorus, which is often a limiting element for bacterial activity freshwater systems (Goldman and Horne, 1983; Wetzel 1983). Soumis *et al.* (in press) also measured higher Fe concentrations in the LA1 reservoir than in nearby lakes and could relate this to the higher photodegradation potential of OM in the LA1 reservoir compared to the lakes. These factors can be supposed to subside over time. This would explain why DOC concentrations calculated using CO₂ emissions from the regression equation established for the RB reservoir are higher and thus CO₂ emissions lower than measured ones in the younger LA2 and LA1 reservoirs. The difference could also be attributed to a stronger impact of water-level fluctuations in the shallower LA1 reservoir ($\pm 8\text{m}$ for a mean depth of 4.5 m) compared to the RB reservoir ($\pm 7.7\text{ m}$ for a mean depth of 22 m), which may lead to ongoing erosion, even many years after flooding. Another explanation is the difference in hydrodynamics and thermal regimes between reservoirs and lakes and especially the absence of stratification in reservoirs. It leads to a better vertical recirculation of nutrients and to a more frequent exposure of DOC to sunlight.

4.6.3 Effect of reservoir creation on regional carbon cycle

The effect of reservoir creation on the regional carbon cycle, i.e. at watershed level, has to be studied at an appropriate time scale. We chose to compare it for durations of 50 and of 100 years. This time scale is adapted to the analysis of the carbon cycle in a perspective of climate change and source and sink evaluation in the context of the Kyoto protocol. It is also

a time-scale used in lifecycle analysis of hydroelectric reservoirs, in particular in the assessment of CO₂ emissions (Gagnon et Van de Vate, 1997).

Results in figures 4.4 and 4.5 and in table 4.7 show that the CO₂ fluxes to the atmosphere are only one part of the alteration to the carbon cycle induced by the creation of the reservoir complex. Over the studied 50 and 100-year periods, most cumulated carbon fluxes to the atmosphere and to the ocean increase, even though the long-term annual DOC_{terr} and POC_{terr} fluxes are lower since more OC is lost through sedimentation or mineralization. This is of course due to the displacement of large quantities of OC from flooded soils, of which only a fraction contributes to CO₂ emissions. Over a period of 100 years, the 31.270×10^{12} gC released from flooded soils represent 28% to 29% of drainage basin inputs over the same period. 42% of this carbon is exported out of the reservoir complex as SOC, the rest is either emitted as CO₂ (and a small part as CH₄) or exported out of the reservoir complex as DOC. Therefore, although downstream DOC fluxes decrease in all scenarios due to the impact of reservoirs, this decrease is inferior to the increase in CO₂ emissions. The difference corresponds to the 18.118×10^{12} gC of soil carbon joining the DOC pool from flooded soils or from SOC in the water column.

Due to these co-occurring changes, the climate impact of reservoirs cannot be reduced to the measured CO₂ emissions at the reservoir surface. Instead, all changes triggered in carbon fluxes have to be considered and evaluated in terms of sources and sinks (table 4.7). The increase in CO₂ emissions is clearly a source of carbon from the continent to the atmosphere. This is partially offset by the increase in sedimentation of autochthonous carbon on the other side, which must be considered as a carbon sink since this carbon originates from photosynthetically fixated CO₂. As explained above, sedimentation rates used in this model and based on measurements by Courcelles (1998) in the RB Reservoir and are supported by measures by Houel (2003) may be overestimated for a number of reasons.

The change in downstream exports of DOC_{terr} and POC_{terr} (including SOC) cannot be categorized as sources and sinks without knowledge of the fate of this OM when entering estuaries and oceans. A large number of studies have been performed regarding the behaviour of organic matter in estuaries (review in chapter 5). There behaviour of POC and DOC differs. POC settles to the sediments and is partly mineralized. The extent of mineralization

varies amongst estuaries and is smaller when POC is predominantly of terrigenous origin (Abril *et al.* 2002). POC may nevertheless be mineralized or transformed into DOC to up to 70%, as in the Amazon estuary (Keil *et al.*, 1997). In the case of reservoir creation, the settling of large quantities of SOC over a short period may lead to a larger extent of OC preservation in sediments as it becomes shielded from aerobic degradation (Bergamaschi *et al.*, 1997). DOC on the other hand is less susceptible to degradation. A review by Burton (1983) on several estuaries in different climatic zones results in DOC losses of typically 10% through sedimentation and mineralization. Lower or non measurable DOC loss rates are reported by Mantoura and Woodward (1983) in the Severn, Amon and Meon (2004) and Dittmar and Kattner (2003) in the Yenisei and Ob and Abril *et al.* (2002) in eight of nine studied European estuaries.

Table 4.8 shows that with consideration of the additional carbon sinks and sources, the total change in carbon fluxes to the atmosphere is smaller than the difference in CO₂ emissions over a 100-year period but smaller over the 50-year period. The smaller difference over the 100-year period is mainly due to the sedimentation of autochthonous organic matter. Due to the importance of the latter figure for the evaluation of the alteration of the carbon cycle, it would be desirable to establish a more solid experimental basis than presently available. As explained above, some arguments can lead to the conclusion that it may be overestimated. The larger difference over the 50-year period is due to the emission of a part of the SOC exiting the reservoir complex. It is reasonable to suppose that SOC behaves similarly to POC once it reaches estuaries. However, there is no specific empirical study on the behaviour of organic carbon eroded from flooded soils. Thus, it is not known how the erosion of flooded soils takes place and what the fate of this organic matter is. Since little trace of resedimentation has been found in sediment cores of two older reservoirs (Houel 2003), it must be presumed that it is exported downstream of the reservoirs, bare the fraction mineralized or converted into DOC. However, it is possible that resedimentation takes place in other zones of the reservoir or of downstream reservoirs not investigated yet, including deep zones and zones of low flow velocity. The presumed extent of DOC_{terr} mineralization in the estuary or ocean has a sizeable effect on the total assessment of the carbon cycle change over the 100-year period, as a comparison of the central estimate and of estimate A in table 4.8 shows. Over the 50-year period however, this figure has little impact.

Overall, making abstraction of the least likely estimate B, in which no SOC is mineralized, all scenarios show the same trends compared to the CO₂ emissions only. Over the 100-year period, the offset of those additional emissions by the additional burial of autochthonous OM in sediments and for scenario C the partial mineralization of DOC minimized the net change in carbon fluxes. Over the 50-year period, the mineralization of SOC exported downstream maximizes the change in carbon fluxes.

4.7 Conclusion

The model presented here confirms that reservoir creation leads to an increase in carbon fluxes to the atmosphere. It makes it possible to establish a range of values for the total change in carbon fluxes considering different time periods, an entire reservoir complex and taking into account all significant sources and sinks. The evaluation of the source and sinks other than CO₂ emissions relies on several hypotheses, notably concerning the fate of terrigenous organic carbon in estuaries and on yet scarce experimental data on sedimentation rates in reservoirs. It will therefore be possible to narrow the range of values for the assessment of total changes to the carbon cycle presented in table 4.8 as more empirical data becomes available. The magnitude of atmospheric CO₂ fluxes from lakes and reservoirs themselves, despite a large number of studies, still leaves some questions regarding spatial and temporal representativity. The link between organic matter quality and the magnitude of CO₂ emission, first used here, represents a mechanistically founded way of assessing CO₂ emissions from present and from future reservoirs, which would gain from being refined by studies in several reservoirs of different ages and drainage basin characteristics. The climatic impact of reservoirs should also include the CH₄ emissions and CO₂ emissions through bubbling, which have not been included, since they represent small carbon fluxes compared to diffusive CO₂ fluxes. CH₄ emissions are however important in the climate impact assessment because of the larger radiate forcing factor of CH₄ compared to CO₂.

The main driver in the increase in atmospheric carbon evasion to the atmosphere is the increase in aquatic surface and consequently in water residence time. There are also indications that conditions prevailing in reservoirs favour organic matter mineralization to a

larger extent than in natural lakes (Soumis *et al.*, in press; chapter 3). There may however be, as proposed earlier (chapter 3) a negative feedback between CO₂ emissions and carbon quality, leading to lower per unit area emissions for aged water. Here, residence time at the exit of the RB Reservoir increases by 713 days as a result of the reservoir creations. Vörösmarty *et al.* (1997) estimate that the quantity of continental water has increased by 700% due to large dams, leading to a tripling of water residence time. Continental water aging is most pronounced in Africa and North America with 52 and 48 days and least pronounced in South America and Australia/Oceania with 17 days. 75% of impounded rivers show residence time changes inferior to one year, less than the La Grande system. The aging of roughly two years found here is characteristic of reservoirs of over 10 km³, which although a small proportion of total reservoirs, contain 75% of water storage (Vörösmarty *et al.*, 1997). All this represents a significant potential reinforcement of carbon fluxes from continental freshwaters to the atmosphere. This factor should therefore be included in carbon cycle models and in carbon accounting practices under the guidelines of the Kyoto Protocol.

An impact on the atmospheric CO₂ budget and thus on climate change is not the only result of the alteration of continental to oceanic elemental fluxes. The changes in carbon fluxes and of other elemental fluxes, including limiting nutrients such as nitrogen, phosphorus and silicate, induced by reservoir creation can have an effect on downstream ecosystems, influencing productivity and ecosystem structure. For all those changes, a modelling approach such as proposed here could help better understand and forecast the magnitude of changes in the presence of reservoirs and alteration to the hydrographical system and could, using a higher temporal resolution, be used to investigate the coupling of reservoir operation regime and downstream biology.

4.8 References

- Abril G., M. Nogueira, H. Etcheber, G. Cabeçadas, E. Lemaire and M. J. Brogueira. 2002. «Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries». *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **54**, 241-262.
- Algesten, G., S. Sobek, A.-K. Bergström, A. Ågren, L. J. Tranvik and M. Jansson. 2004. «Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone». *Global Change Biology* **10**, 141-147.

- Amon R. M. W. and B. Meon. 2004. «The biogeochemistry of dissolved organic matter and nutrients in two large Arctic estuaries and potential implications for our understanding of the Arctic Ocean system». *Marine Chemistry* **92**, 311-330.
- Bergamaschi, B. A., E. Tsamakis, R. G. Keil, T. I. Eglinton, D. B. Montluçon and J. I. Hedges. 1997. «The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1247-1260.
- Burton, J. D. 1983. «A comment on the behaviour of dissolved organic carbon during estuarine mixing». In *The major biogeochemical cycles and their interaction*, B. Bolin and R. B. Cock, editors, p. 408-410. Chichester: John Wiley and Sons.
- Cole, J. J., N. F. Caraco, G. W. Kling and T. K. Kratz. 1994. «Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes». *Science* **265**, 1568-1570.
- Courcelles, M. 1998. «Enregistrement sédimentaire des flux récents de métaux lourds (Pb, Hg) et d'isotopes à courte période (^{210}Pb , ^{137}Cs et ^{228}Th) dans un lac sub-arctique à faible vitesse de sédimentation», Ph.D. thesis, Université du Québec à Montréal, 185 p.
- Dean, W. E. and E. Gorham. 1998. «Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs and peatlands». *Geology* **26**, 535-538.
- Dionne, D. and N. Thérien. 1997. «Minimizing environmental impacts of hydroelectric reservoirs through operational control: a generic approach to reservoirs in northern Quebec». *Ecol. Mod.* **105**, 41-63.
- Dittmar, T. and G. Kattner. 2003. «Recalcitrant dissolved organic matter in the ocean: major contribution of small amphiphilics». *Marine Chemistry* **82**, 115-123.
- Duchemin, É. 2000. «Hydroélectricité et gaz à effet de serre : évaluation des émissions et identification de processus biogéochimiques de production». Ph. D. thesis, Université du Québec à Montréal, 310 p.
- Duchemin, É., R. Canuel and M. Lucotte. 1996. «Source of organic matter responsible for greenhouse gas emissions from hydroelectric complexes of the boreal region». In *Proceedings of the fourth International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface* (July 22-28, Ilkley, University of Leeds, England).
- Duchemin, E., M. Lucotte, V. St-Louis and R. Canuel. 2002. «Hydroelectric reservoirs as an anthropogenic source of greenhouse gases». *World Resource Review* **14**, 334-353.
- Environnement Canada 2004. www.r-arcticnet.sr.unh.edu/v3.0/main.html
- Gagnon, L. and J. F. Van de Vate. 1997. «Greenhouse gas emissions from hydropower : The state of research in 1996». *Energy Policy* **25**, 7-13.
- Goldman, C. R. and A. J. Horne. 1983. «Limnology». New York, USA: McGraw-Hill Book Company, 464 p.
- Grimard, Y. and H. G. Jones. 1982. «Trophic upsurge in new reservoirs: a model for total phosphorus concentrations». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **39**, 1473-1483.

- Hansell, D. A., D. Kadko and N. R. Bates. 2004. «Degradation of terrigenous dissolved organic carbon in the western Arctic Ocean». *Science* **304**, 858-861.
- Hanson, P. C., A. I. Pollard, D. L. Bade, K. Predick, S. R. Carpenter and J. A. Foley. 2004. «A model of carbon evasion and sedimentation in temperate lakes». *Global Change Biology* **10**, 1285-1298.
- Houel, S. 2003. «Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux». Ph.D. thesis. Université du Québec à Montréal, 121 p.
- Houel, S., M. Lucotte and R. Canuel. «Potential contribution of flooded soils to the greenhouse gases emissions of the hydroelectric reservoirs of the middle north of Québec». *Global Biogeochemical Cycles*, submitted for publication.
- Houel, S., P. Louchouart, M. Lucotte, R. Canuel and B. Ghaleb. 2006. «Translocation of soil organic matter following reservoir impoundment in boreal systems: Implications for *in-situ* productivity». *Limnol. Oceanogr.*, **51**, 1497-1513.
- Hudson, R. J. M., S. A. Gherini, and R. A. Goldstein. 1994. «Modeling the global carbon cycle: Nitrogen fertilization of the terrestrial biosphere and the "missing" CO₂ sink». *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 307-333.
- Hydro-Quebec. 1992. «The natural and human environment of the La Grande complex». Montreal: Hydro-Québec.
- Hydro-Quebec. 1998. «Le complexe La Grande». Montréal: Hydro-Québec.
- Intergovernmental Panel On Climate Change (IPCC). 1998. «IPCC special report on land-use, land-use change and forestry», R. T. Watson, I. R. Noble, B. Bolin, N. H. Ravindranath, D. J. Verardo and D. J. Dokken, editors.
- Keil, R. G., L. M. Mayer, P. D. Quay, J. E. Richey and J. I. Hedges. 1997. «Loss of organic matter from riverine particles in deltas». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1507-1511.
- Kelly, C. A., J. W. M. Rudd, V. L. St. Louis and T. R. Moore. 1994. «Turning attention to reservoir surfaces as neglected area in greenhouse study». *Eos. Trans. AGU* **75**, 332-333.
- King, A. W., W. R. Emanuel, S. D. Wullschleger and W. M. Post. 1995. «In search of the missing carbon sink: a model of terrestrial biospheric response to land-use change and atmospheric CO₂». *Tellus* **47B**, 501-519.
- Kling, G. W., G. W. Kipphut and M. C. Miller. 1991. «Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets». *Science* **251**, 298-301.
- Kolchugina, T. P. and T. S. Vinson. 1993. «Carbon sources and sinks in forest biomes of the former Soviet Union». *Global Biogeochem. Cycles* **7**, 291-304.
- Kwon, O-Y. and J. L. Schnoor. 1994. «Simple global carbon model: The atmosphere-terrestrial biosphere-ocean interaction». *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 295-305.

- Lazerte, B. D. 1983. «Stable carbon isotope ratios: implications for the source of sediment carbon and for phytoplankton carbon assimilation in lake Memphremagog, Quebec». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40**, 1658-1666.
- Lobbès, J. M., H. P. Fitznar and G. Kattner. 2000. «Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean». *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2973-2983.
- Mantoura, R. F. C. and E. M. S. Woodward. 1983. «Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn estuary: chemical and geochemical implications». *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1293-1309.
- Marsan, A. and B. Coupal. 1981. «The role of mathematical models in assessing environmental impacts». In *Simulating the environmental impact of a large hydroelectric project*, N. Thérien, editor, Simulation Councils Proceedings Series Vol.9, N02, 188 pp. La Jolla, California, USA: The Society for computer simulations.
- Mulholland, P. and J. W. Elwood. 1982. «The role of lake and reservoir sediments as sinks in the perturbed global carbon cycle». *Tellus* **34**, 490-499.
- Ostrofsky, M. L. 1978. «Trophic changes in reservoirs: a hypothesis using phosphorus budget models». *Int. Rev. Ges. Hydrobiol.* **6**, 481-499.
- Planas, D., S. Paquet and A. Saint-Pierre. 2005. «Production and consumption of CO₂ in reservoirs and lakes in relation to plankton metabolism». In *Greenhouse Gas Emissions - Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau, editors, p. 483 – 503. Springer Academic.
- Richey, J. E., J. T. Brock, R. J. Naiman, R. C. Wissmar and R. F. Stallard. 1980. «Organic carbon: oxidation and transport in the Amazon River». *Science* **207**, 1348-1351.
- Rudd, J. W. M., R. Harris, C. A. Kelly and R. E. Hecky. 1993. «Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? ». *Ambio* **22**, 246-248.
- Schetagne, R. 1992. «Les enseignements de la phase I du complexe La Grande». In *Actes du colloques dans le cadre du 59^e congrès de l'ACFAS* (1992, Sherbrooke).
- Schlesinger, W. H. 1997. «Biogeochemistry - An analysis of global change». 2nd ed., San Diego, USA: Academic Press, 588 p.
- Schlesinger, W. H. and J. M. Mellack. 1981. «Transport of organic carbon in the world's rivers». *Tellus* **33**, 172-187.
- Société d'Énergie de la Baie James (SEBJ). 1987. «Le complexe hydroélectrique de La Grande Rivière. Réalisation de la première phase». Montréal : SEBJ.
- St. Louis, V.L., C. A. Kelly, É. Duchemin, J. W. M. Rudd and D. M. Rosenberg. 2000. «Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere : a global estimate». *Bioscience* **50**, 766-775.
- Søndergaard, M. and M. Middleboe. 1995. «A cross-system analysis of labile dissolved organic carbon». *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **118**, 283-294.

- Soumis, N., M. Lucotte, C. Larose, F. Veillette and R. Canuel. In press. «Photomineralization in a boreal hydroelectric reservoir: A comparison with natural aquatic ecosystems». *Biogeochem.*
- Tremblay, A., M. Lambert and L. Gagnon. 2004. «Do hydroelectric reservoirs emit greenhouse gases? ». *Env. Management* **33**, S509-S517.
- Tremblay, A., J. Therrien, B. Hamlin, E. Wichmann and L. J. LeDrew. 2005. «GHG emissions from boreal reservoirs and natural aquatic ecosystems». In *Greenhouse gas emissions - fluxes and processes, hydroelectric reservoirs and natural environments*, A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau, editors, p. 209 – 231. Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
- Vörösmarty, C. J., K. P. Sharma, B. M. Fekete, A. H. Copeland, J. Holden, J. Marble and J. A. Lough. 1997. «The storage and aging of continental runoff in large reservoir systems of the world». *Ambio* **26**, 210-219.
- Weissenberger, S., É. Duchemin, S. Houel, R. Canuel and M. Lucotte. 1999. «Greenhouse gas emissions and carbon cycle in boreal reservoirs». In *Proceedings of the International Conference on Greenhouse Gas Emissions from Dams and Lakes* (December 1998, Rio de Janeiro).
- Wetzel, R. G. 1983. «Limnology», 2nd ed., Philadelphia, Montreal: Saunders College, 767 p.

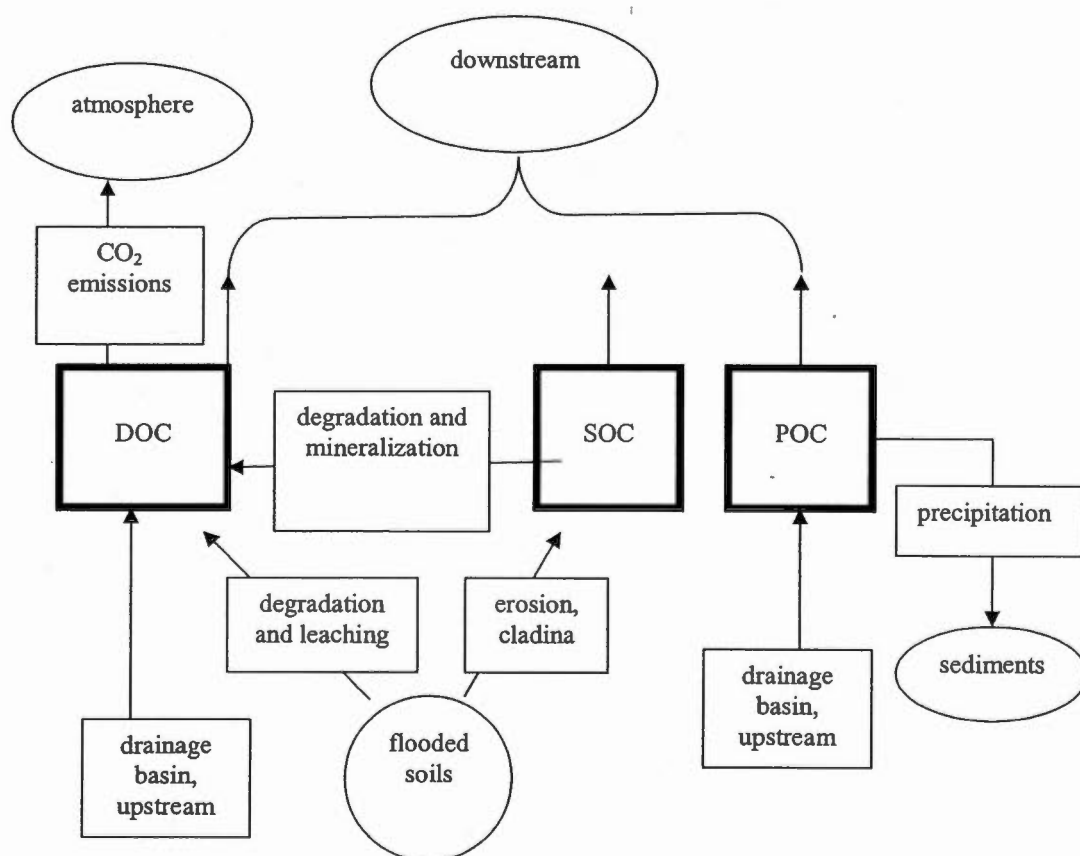


Figure 4.1: Schematic representation of carbon species (thick rectangles) and fluxes/processes (arrows with thin rectangles). Circles are carbon stocks not included in the model. Note: for simplicity, all GHG emissions, including direct POC and SOC mineralization are subtracted from DOC and all sedimentation is subtracted from POC.

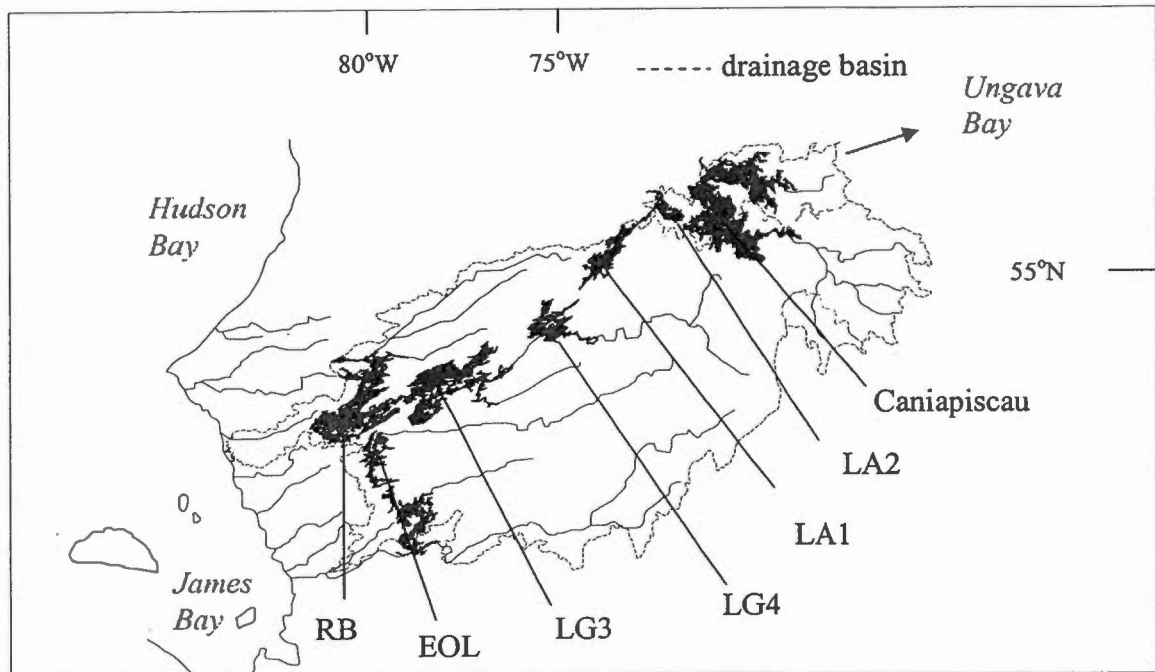


Figure 4.2: Map of the study region. The reservoirs included in this model are (from down- to upstream) Robert-Bourassa (R-B), Eastmain-Opinaca (EOL), La Grande 3 (LG3), La Grande 2 (LG2), Laforge 1 (LA1), Laforge 2 (LA2) and Caniapiscau.

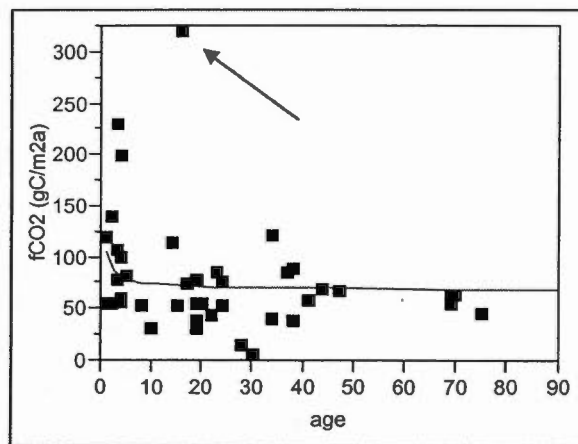


Figure 4.3: Bivariate fit of diffusive CO₂ emission fluxes of boreal reservoirs in Quebec by reservoir age using the data set from table 4.5. Values for RB 1994 marked by arrow excluded from regressions. The resulting regression is $f\text{CO}_2 = (61.89 + 60.89 \times 1/t) \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$; $r^2 = 0.11$, $p = 0.0354$, $n = 41$. A similar result is obtained when equal weight is given to all sites for fluxes from Duchemin (2000), independent of number of measurements per site ($f\text{CO}_2 = (62.29 + 54.77 \times 1/t) \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$; $r^2 = 0.10$, $p = 0.0463$).

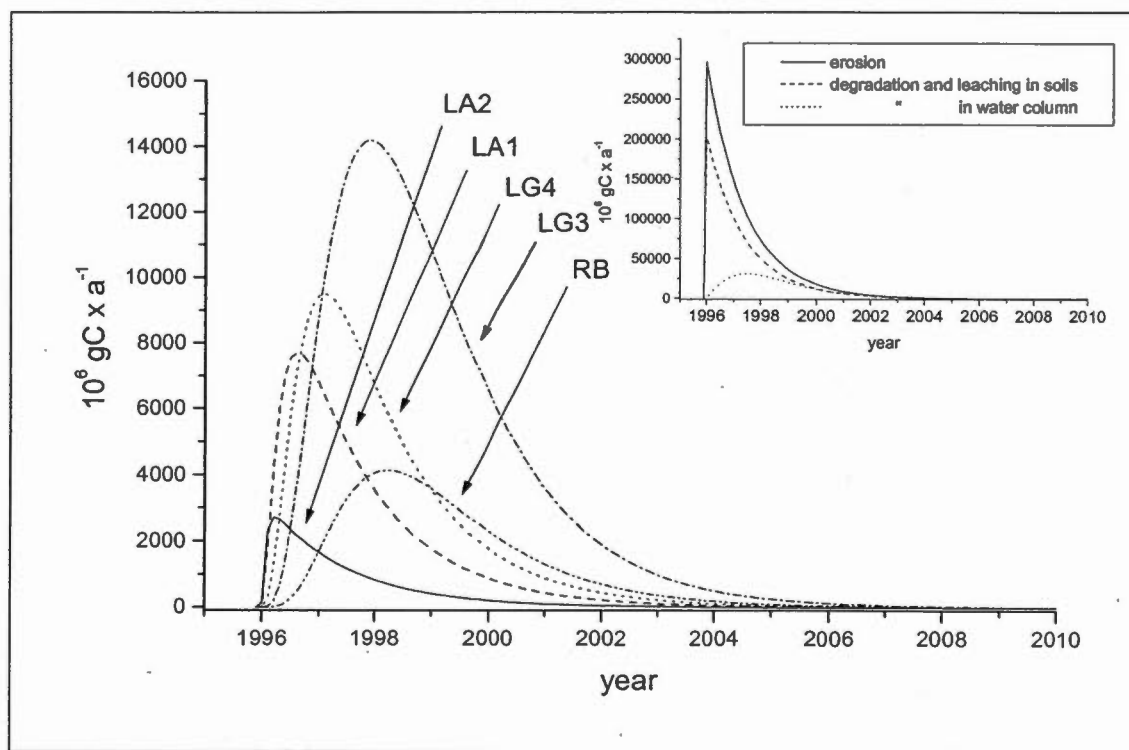


Figure 4.4: Example of degradation of SOC originating from a flooded reservoir, here the LA2 Reservoir (flooded 1996), in the water column of all downstream reservoir over time. The insert shows the water column degradation summed over all reservoirs compared to soil carbon releases by erosion and by degradation-leaching for the LA2 Reservoir.

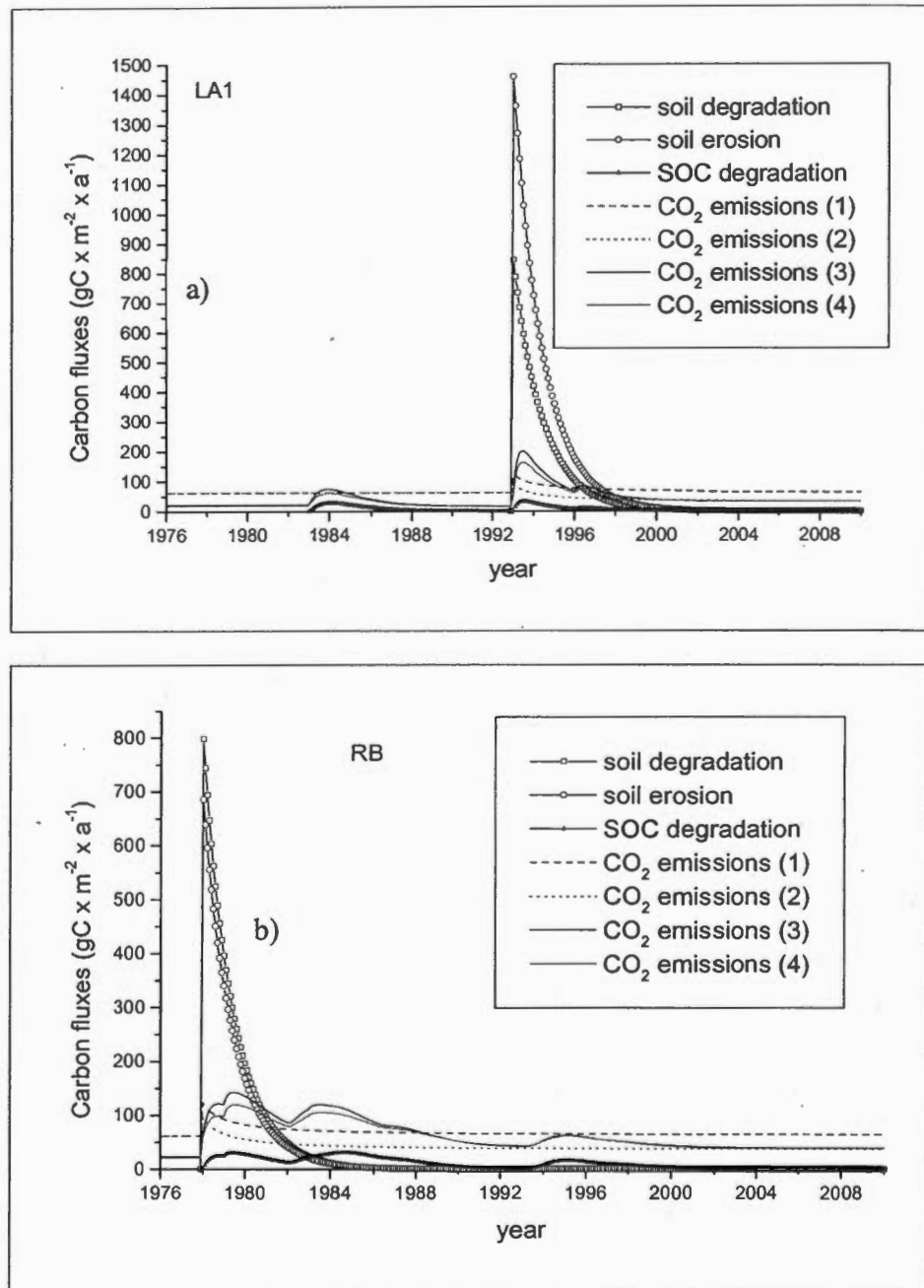
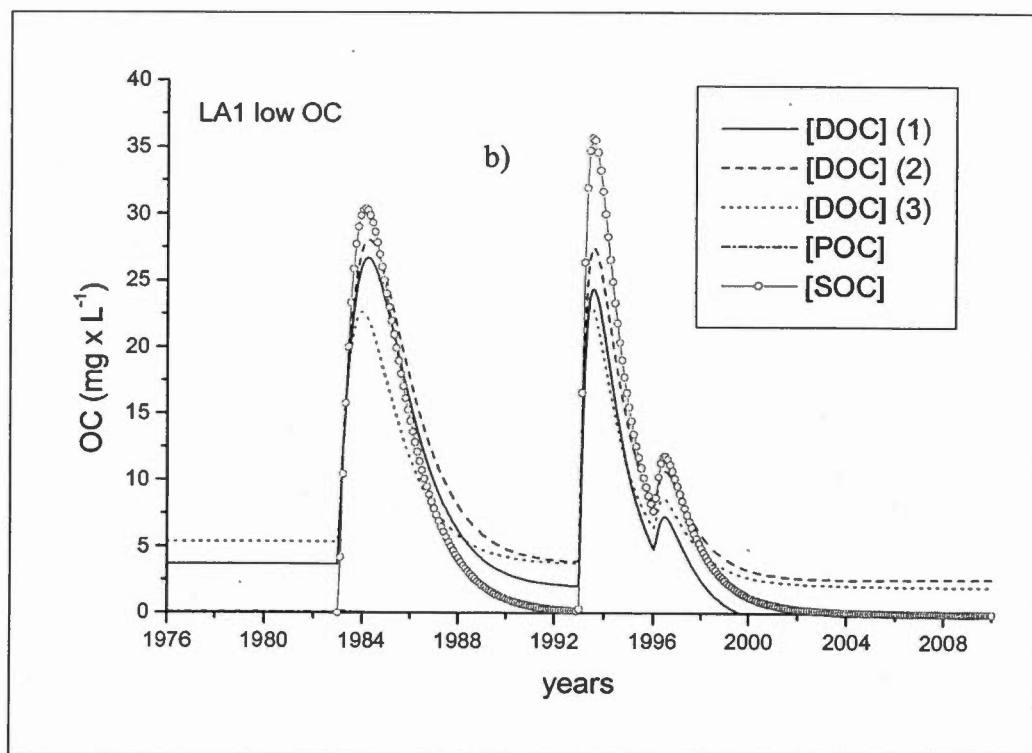
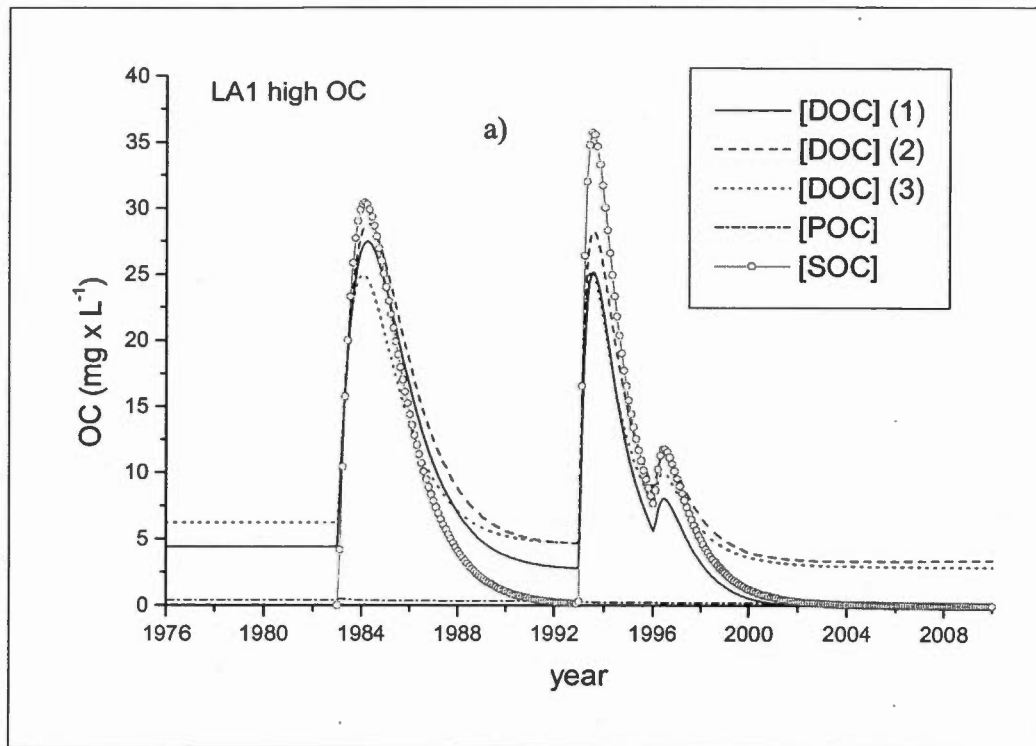


Figure 4.5: Comparison of flooded soil carbon release (erosion and degradation) and CO_2 emissions over time per unit area for the LA1 (a) and RB (b) reservoirs. CO_2 fluxes according to (1) regression vs. time, (2) same with asymptotic term replaced by measured values, (3) regressions vs. DOC_{terr} using low estimate, (4) same using high estimate.



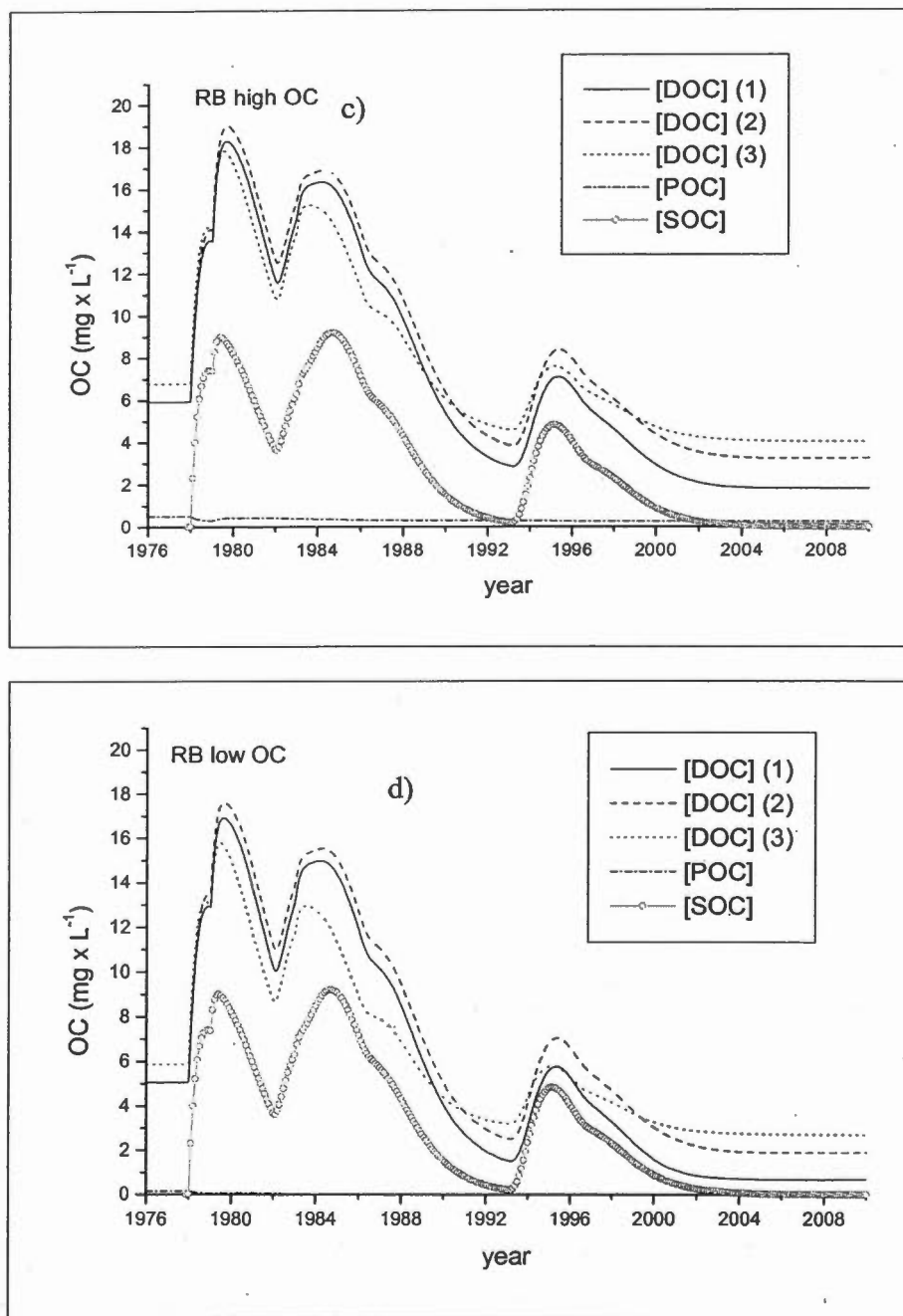


Figure 4.6: Evolution of DOC_{terr} , SOC and POC_{terr} in the LA1 (a,b) and RB reservoirs (c,d) for high OC (a,c) and low OC (b,d) estimates with CO_2 emissions according to (1) regression equation vs. time, (2) same with asymptotic term replaced by measured values, (3) regression vs. DOC_{terr} .

Table 4.1: Physical characteristics of the reservoirs of the La Grande complex. Data from Hydro-Quebec (1992, 1998). Surface area and volume given at maximum water level

reservoir	year of flooding	surface area (km ²)	volume (km ³)	yearly outflow (m ³ /s)
Caniapiscau	1983	4275	53.790	795
LA2	1996	260	1.840	825
LA1	1993	1288	7.777	965
LG4	1986	765	19.530	1543
LG3	1982	2420	60.020	2064
R-B (LG2)	1978	2835	61.715	3374
EOL	1979	1040	20.800	878

Table 4.2. Total and terrigenous DOC and POC concentrations in the subsets of the LA1 and RB reservoirs and lakes

		DOC (mgC/L)	DOC _{terr} (mgC _{terr} /L)		POC (mgC/L)	POC _{terr} (mgC _{terr} /L)	
	n		min	max		min	max
Reservoirs							
LA2 outflow	1	2.77	2.51	2.60	0.27	0.20	0.21
LA1 center	7	5.49±1.35	4.70±1.35	4.91±1.38	0.75±0.52	0.48±0.28	0.46±0.29
LA1 outflow	5	4.38±1.31	3.69±1.16	3.86±1.25	0.34±0.14	0.20±0.08	0.21±0.08
RB inflow from LG3	3	3.92±0.88	2.62±1.52	2.78±1.61	0.45±0.04	0.33±0.03	0.34±0.03
RB inflow from EOL	2	6.39±0.56	5.69±1.07	6.03±1.14	0.86±0.08	0.67±0.11	0.70±0.12
RB NE	6	5.29±0.50	4.41±0.39	4.68±0.41	0.21±0.06	0.15±0.04	0.16±0.04
RB Center	8	5.75±0.66	4.53±0.46	4.80±0.49	0.51±0.19	0.37±0.15	0.39±0.16
RB SW	6	7.39±2.28	6.78±2.69	7.18±2.85	-	-	-
Lakes							
LA1	14	7.17±3.66	6.89±3.46	7.13±3.58	0.53±0.61	0.34±0.32	0.35±0.33
RB NE	9	5.78±1.42	4.94±1.45	5.24±1.53	0.34±0.07	0.24±0.06	0.25±0.06
RB SW	11	10.28±1.60	9.74±1.61	10.32±1.70	0.61±0.33	0.43±0.19	0.45±0.19

Table 4.3: Calculated DOC inputs to the LG complex as percentage of drainage basin net primary production (NPP) using literature values for boreal forests

	NPP	percentage of NPP exported	
	$\text{gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$	high OC	low OC
Schlesinger (1997)	430	1.08%	0.91%
King <i>et al.</i> (1995)	360	1.29%	1.08%
Hudson <i>et al.</i> (1994)	345	1.34%	1.13%
Kolchugina and Vinson (1993)	702	0.66%	0.56%
Average value	434	1.07%	0.90%

Table 4.4: Organic carbon losses in LA1 and RB soils. Data from Houel *et al.* (submitted)

	% of losses	losses LA1 (gC×m ⁻²)	losses RB (gC×m ⁻²)
erosion of cladina	12.6%	442	207.62
losses by erosion of organic horizon	46.9%	1641	772.82
total losses by erosion	59.5%	2083	980.44
losses by degradation and leaching	40.5%	1421	667.36
total losses	100%	3504	1647.80
carbon load organic horizon		6532±999	2996±1284
part of organic horizon lost by degradation and leaching		21.75 %	22.28%

Table 4.5: Published diffusive CO₂ emission fluxes from reservoirs in Quebec

Name	sampled	flooded	age	mgCO ₂ ×m ⁻² ×d ⁻¹	stdv	n	ref	gC×m ⁻² ×a ⁻¹
Baskatong	2002	1927	75	980	642	22	e	44.10
Bersimis	2002-3	1959	43-44	1485	1258	12	d	66.83
Cabonga	2002	1928	74	991	558	60	e	44.60
Cabonga	1996	1928	68	1182	-	51	a	53.19
Cabonga	1997	1928	69	1384	-	44	a	62.28
Caniapiscou	2003	1984	19	669	1029	28	d	30.11
Eastmain-Opinaca	1993	1979	14	2500	1000	15	c	113.74
EOL	2003	1979	24	1161	515	18	d	52.25
Gouin	2001	1964	37	665	602	15	d	29.93
LA1	1994	1993	1	2613	-	67	a	117.59
LA1	1995	1993	2	3055	-	29	a	137.48
LA1	1996	1993	3	1691	-	55	a	76.10
LA1	1997	1993	4	1233	-	21	a	55.49
LA1	2003	1993	10	653	-	10	b	29.39
LA2	2003	1984	19	833	1279	11	d	37.49
LA40	1993	1992	1	1194	-	40	a	53.73
LA40	1994	1992	2	1200	-	27	a	54.00
LA40	1995	1992	3	5091	-	17	a	229.10
LA40	1996	1992	4	1304	-	24	a	58.68
LA40	1997	1992	5	1802	-	9	a	81.09
LG1	2003	1979	24	1667	839	11	d	75.02
LG3	2003	1984	19	1707	1278	35	d	76.82
LG4	2003	1983	20	1178	677	27	d	53.01
MA1	2001	1951	50	3054	1508	7	d	137.43
MA2	2002	1965	37	1846	967	14	e	83.07
MA2	1999	1965	34	848	1250	10	d	38.16
MA3	1999	1971	28	306	403	7	d	13.77
MA5	2002	1964	38	1938	1500	41	e	87.21
MA5	2002	1964	38	834	-	4	b	37.53
Opinaca	2003	1980	23	1885	906	85	d	84.83
Outaouais	2003	1962	41	1282	133	3	d	57.69
Outardes3	1999	1969	30	85	-	1	d	3.83
Outardes4	2002	1968	34	2682	2171	26	e	120.69
RB	1993	1978	15	1135	-	78	a	51.08
RB	1994	1978	16	7095	-	10	a	319.28
RB	1997	1978	19	1178	-	10	a	53.01
RB	2001	1979	22	942	-	22	b	42.39
RB northeast	2001	1979	22			6	b, f	25.30
RB center	2001	1979	22			11	b, f	34.66

RB.southwest	2001	1979	22			8	b, f	61.78
Robertson	2002	1994	8	1131	403	22	e	50.90
SM	2002	1998	4	4399	3993	89	e	197.96
SM3	2002	1998	4	2187	-	2	b	98.42

a Duchemin (2000); b Soumis *et al.* (in press); c Duchemin *et al.* (2002); d Tremblay *et al.* (2005); e Tremblay *et al.* (2004); f chapter 3.

Table 4.6: Comparison of measured and calculated DOC_{terr} and POC_{terr} concentrations for the long-term behaviour (year 2028). Measured concentrations are taken at the exit of the LA2, LA1, LG3 (entry to RB) and EOL (entry to RB) reservoirs. The three values for calculated DOC_{terr} concentrations correspond to the three ways to quantify CO_2 emission fluxes: (1) using the regression vs. time, (2) measured fluxes, (3) using the regression vs. DOC_{terr} . All concentrations in $\text{mg C}_{\text{org}}/\text{L}$

DOC_{terr}	Cania	LA2	LA1	LG4	LG3	EOL	RBsw	RBne	RBc
high DOC_{terr} estimate									
Measured	na	2.60	3.86	na	2.78	6.03	7.18	4.68	4.80
calculated (1)	2.70	2.40 -8%	0.29 -92%	1.93	0.79 -72%	8.27 +37%	7.43 +3%	2.29 -51%	1.96 -59%
calculated (2)	4.94	4.73 +82%	3.73 -3%	4.21	1.89 -32%	8.58 +42%	7.72 +8%	5.12 +9%	3.39 -29%
calculated (3)	4.68	4.53 +74%	3.69 -4.4%	4.49	4.00 +44%	8.31 +38%	7.58 +6%	4.54 -3%	4.60 -4%
low DOC_{terr} estimate									
measured	na	2.51	3.69	na	2.62	5.69	6.78	4.41	4.53
calculated (1)	2.43	2.15 -14%	0.05 -99%	1.69	0.55 -79%	7.69 +35%	6.85 +10%	2.05 -53%	1.63 -64%
calculated (2)	4.71	4.50 +79%	3.50 -5%	3.97	1.66 -37%	8.00 +41%	7.14 +5%	4.88 +11%	3.07 -32%
calculated (3)	4.43	4.28 +71%	3.45 -7%	4.25	3.76 +44%	7.75 +36%	7.03 +4%	4.29 -3%	4.28 -6%
POC_{terr}									
high POC_{terr} estimate									
measured	na	0.21	0.21	na	0.34	0.70	na	0.16	0.39
calculated	0.11	0.09 -57%	0.00	0.08	0.01 -97%	0.34 -51%	0.29	0.08 -50%	0.05 -87%
calculated (1/2 sedimentation rate)	0.23	0.22 +5%	0.16 -24%	0.21	0.18 -47%	0.39 -44%	0.37	0.22 +50%	0.21 -46%
low POC_{terr} estimate									
measured	na	0.20	0.20	na	0.33	0.67	na	0.15	0.37
calculated	0.10	0.08 -60%	0.00	0.08	0.01 -97%	0.32 -52%	0.27	0.07 -53%	0.04 -89%
calculated (1/2 sedimentation rate)	0.22	0.21 +5%	0.15 -25%	0.20	0.17 -48%	0.37 -45%	0.35	0.21 +40%	0.20 -46%

Table 4.7: Carbon fluxes cumulated over 50 and 100 years (1978 to 2028 or 2078) with or in the absence of reservoirs. Inflows are cumulated over all drainage basin inputs; outflows are cumulated over the outflows from the Caniapiscau, EOL and RB reservoirs. CO₂ emissions, sedimentations and soil carbon fluxes are summed over all reservoirs. (1), (2) and (3) have the same meaning than in table 4.6. All fluxes in 10¹²gC summed over the respective simulation period

all values in 10 ¹² gC	100 year period (1978-2078)			50 year period (1978-2028)		
	reservoirs	lakes	difference	reservoirs	lakes	difference
high OC _{terr} estimate						
CO ₂ emissions (1)	79.8	11.9	67.9	39.4	6.0	33.4
CO ₂ emissions (2)	57.7	11.9	45.7	29.1	6.0	23.1
CO ₂ emissions (3)	50.5	4.1	46.4	27.9	2.1	25.8
DOC _{terr} outflow (1)	52.3	101.1	-48.8	36.2	50.5	-14.4
DOC _{terr} outflow (2)	74.1	101.1	-26.9	46.2	50.5	-4.3
DOC _{terr} outflow (3)	81.2	108.9	-27.7	47.3	54.4	-7.1
POC _{terr} sedimentation	4.2	0.7	3.5	2.0	0.3	1.7
POC _{aut} sedimentation	14.2	2.2	12.0	6.8	1.1	5.7
POC _{terr} outflow	1.2	4.7	-3.5	0.7	2.4	-1.6
DOC _{terr} inflow	113.0	113.0	0	56.5	56.5	0
POC _{terr} inflow	5.4	5.4	0	2.7	2.7	0
Low OC _{terr} estimate						
CO ₂ emissions (1)	79.7	11.9	67.8	39.4	6.0	33.4
CO ₂ emissions (2)	57.7	11.9	45.7	29.1	6.0	23.1
CO ₂ emissions (3)	50.7	4.2	46.5	28.1	2.1	26.0
DOC _{terr} outflow (1)	46.9	96.5	-49.6	34.0	48.3	-14.3
DOC _{terr} outflow (2)	69.6	96.5	-26.9	44.0	48.3	-4.3
DOC _{terr} outflow (3)	76.5	104.3	-27.8	44.8	52.1	-7.3
POC _{terr} sedimentation	4.2	0.7	3.5	2.0	0.3	1.7
POC _{aut} sedimentation	14.2	2.2	12.0	6.8	1.1	5.7
POC _{terr} outflow	1.1	4.5	-3.4	0.6	2.3	-1.6
DOC _{terr} inflow	108.5	108.5	0	54.2	54.2	0
POC _{terr} inflow	5.2	5.2	0	2.6	2.6	0
soil carbon release (for all scenarios)						
Erosion	Soils → SOC			16.2		
degradation and leaching in flooded soils	soils → DOC _{terr}			15.1		
Total				31.3		
degradation and mineralization in the water column	SOC → DOC _{terr}			3.0		
SOC outflow				13.3		

Table 4.8: Net changes in carbon fluxes to the atmosphere with and without reservoirs (sources minus sinks, details in text). In the central estimate, DOC is considered to behave conservatively and 70% of POC and SOC to be mineralized in estuaries. Estimate A assumes 100% and estimate B 0% mineralization of POC and SOC. Estimate C assumes 70% mineralization of POC and SOC and 10% of DOC in estuaries. Scenarios 1, 2, 3 as in table 4.6. All fluxes in 10^{12} gC summed over the respective simulation period

Estimate	central	A	B	C	CO ₂ only
100 year period					
high OC estimate					
Scenario 1	62.7	65.7	55.9	51.1	67.9
Scenario 2	40.6	43.5	33.7	33.3	45.7
Scenario 3	41.3	44.2	34.4	33.8	46.4
low OC estimate					
Scenario 1	64.0	67.6	55.8	52.3	67.8
Scenario 2	42.0	45.6	33.7	34.7	45.7
Scenario 3	42.8	46.3	34.5	35.3	46.5
50 year period					
high OC estimate					
Scenario 1	35.9	39.4	27.7	31.1	33.4
Scenario 2	25.5	29.0	17.4	22.8	23.1
Scenario 3	28.3	31.8	20.1	25.0	25.8
low OC estimate					
Scenario 1	35.8	39.3	27.7	31.1	33.4
Scenario 2	25.5	29.0	17.4	22.8	23.1
Scenario 3	28.4	31.9	20.3	25.1	26.0

CHAPITRE V

DEVENIR DU CARBONE ORGANIQUE TERRIGÈNE DISSOUS ET PARTICULAIRE EXPORTÉ VERS L'OCÉAN

UNE REVUE DE LITTÉRATURE

5.1 Abstract

The present contribution is a review of fluxes of organic matter (OM) from continents to the ocean, of processes affecting this OM in continental waters, in estuaries and oceans and of the presence of terrigenous OM in ocean water and sediments. Based on various measurements and extrapolation techniques, the riverine export of organic carbon to the ocean has been evaluated at about 0.4 PgC/a. In addition to riverine transport, atmospheric transport carries dissolved organic matter (DOM) from continents to the ocean. The quantity and quality of exported dissolved and particulate organic matter (DOM and POM) depends on drained ecosystem, on geology and geography. Thus, southeast Asia exports large quantities of weathered POM while tropical and boreal zones export large quantities of DOM, ranging from relatively fresh to millenary old, depending on which soil layers are drained.

A part of this OM is mineralized within continental waters, leading to the observed CO₂ supersaturation and emission of most streams, lakes and reservoirs worldwide. POM partly settles in lentic continental waters and the most of the remainder sediments in estuaries and coastal areas where it is subjected to mineralization, unless it is shielded by adsorption on mineral surfaces, by anoxic zones or buried under sedimentary OM in zones of high sedimentation. DOM on the other hand seems to escape estuaries into the open ocean, although some mechanisms related to the change in pH and salinity, such as the Fe-mediated flocculation of humic substances remove a fraction of it.

Open ocean DOM shows little recognizable traces, e.g. through lignin biomarkers, of terrigenous DOM. However, oceanic DOM is very old, from 1000 years in surface oceans to 6000 years in the deep Pacific Ocean, based on $\delta^{14}\text{C}$ measurements and a large fraction remains uncharacterized. The measured $\delta^{14}\text{C}$ age of ocean DOM corresponds to its calculated age using the steady state ocean assumption. This implies however that the mineralizable fraction of DOM is not restricted to the measured bacterially available fraction or to the fraction of labile components such as sugars and amino acids. Photodegradation may present an answer to this apparent paradox, since it specifically and efficiently degrades the bacterially refractive, humic, colored fraction of OM.

Concentrations of terrigenous OM in coastal shelf sediments decrease exponentially with the distance from shore. Terrigenous compounds are however also found in pelagic sediments, part of which may be due to airborne rather than river-borne transport.

Based on mass balance considerations, using known continental inputs, burial rates in sediments and the difference between estimated ocean primary production and respiration, the ocean should be heterotrophic, meaning that entering terrigenous OM should be largely mineralized. This is however only true if the pool of ocean DOM remains constant over time. It has however been proposed that ocean DOM concentrations decrease during glaciations in response to lower continental inputs and may increase during periods of higher continental carbon runoff. Ocean DOM would therefore provide a negative feedback to de- or increases in atmospheric CO₂. If linked to oceanic turnover times, this mechanism would contribute to buffer atmospheric CO₂ for several centuries.

Direct and indirect human influences on fluxes of terrigenous organic carbon to the ocean are discernable. Human activities release labile OM to streams. The conversion of

forested watersheds to agricultural lands over the last two millenaries is recorded in lake sediments. Continued deforestation will lead to further erosion and increased OM export. The increase in continental water residence time following reservoir creation leads to an increase in the extent of DOM mineralization and POM sedimentation in continental water bodies. Climate change may lead to higher organic matter fluxes from forest areas because of the elevated soil temperatures. It can also induce a deeper thawing of permafrost soils and the consequent release of highly aged humic OM to arctic rivers. Overall, the OM export from continents to the ocean, although small compared to daily air-continent or air-sea CO₂ exchanges, nevertheless represents an important, yet rarely considered component of the global carbon cycle, if time-scales of years to centuries or millenaries are considered. It provides a link between continental CO₂ fixation and oceanic respiration or OM storage in ocean DOM and sediments. It remains unclear how much of the entering terrigenous OM is mineralized in the ocean or is on the contrary preserved in the oceanic DOM pool.

5.1 Résumé

Le présent article fait une revue de la littérature sur le transport de matière organique (MO) terrigène vers les océans, incluant les processus dans les eaux continentales et les estuaires ainsi que le devenir de cette MO dans l'océan. Les apports de MO continentale à l'océan sont chiffrés à environ 0.4 PgC/an, bien que cette quantité varie considérablement selon les estimés. Il existe des différences régionales dans l'export de MO reliées aux propriétés géologiques, géographiques et écologiques des bassins versants. Une partie de la MO est minéralisée dans les eaux continentales. Dans les estuaires, la sédimentation représente le processus majeur pour la matière organique particulaire (MOP), tandis que la matière organique dissoute (MOD) semble peu affectée. Pourtant, la composante terrigène de la MO océanique est faible, ne dépassant pas 10% selon les concentrations de biomarqueurs de lignine. D'un côté, ce chiffre est peut-être sous-estimé car une grande partie de la MO océanique est de nature encore indéterminée. De l'autre côté, il est possible qu'une partie importante de MO terrigène, en dehors de la fraction labile au sens classique du terme, soit dégradée photochimiquement. Les influences humaines comme le rejet de MO labile, l'altération des cours d'eau et des bassins versants ainsi que les changements climatiques peuvent altérer les quantités ainsi que la nature de la MO exportée vers l'océan.

5.2 Introduction

L'intérêt de la matière organique déversée dans l'océan par les rivières et fleuves acquiert une dimension grandissante suite à la préoccupation vis à vis du réchauffement global causé par les gaz à effet de serre.

L'océan est le principal puits de carbone du cycle global du carbone à long terme. Par le biais de la sédimentation, il emprisonne 0.15 PgC/an de carbone inorganique pour une durée d'environ 4000 millions d'ans, temps de séjour moyen du carbone dans la croûte terrestre ainsi que 0.04 à 0.07 PgC/an de carbone organique (Schlesinger, 1997).

Fait surprenant, le volume annuel de matière organique apporté à l'océan par les eaux douces continentales, quantité estimée à 0.4 PgC/an ($\text{Pg} = \text{Gt} = 10^{15} \text{ g}$), est supérieure à l'estimation de celle enfouie annuellement dans les sédiments marins. Ceci implique que l'océan serait un système hétérotrophe net et une source de carbone organique au lieu d'un puits.

La problématique du devenir de la matière organique terrestre est donc étroitement liée au cycle global du carbone. Le transport de matière organique par les rivières occupe une position particulière en créant un lien entre des processus biogéochimiques opérant sur des échelles de temps d'ordre différents. D'après les études de Hedges *et al.* (1986), la matière organique lessivée des sols y aurait séjourné pendant 100-600 ans, un ordre de grandeur de moins que le temps de vie moyen du COD océanique qui est de plusieurs millénaires (Williams et Druffel, 1987). Récemment, des changements anthropiques opérant sur une période de décennies affectent ce flux (Spitzzy et Leenheer, 1991).

Une partie du carbone fixé par la végétation terrestre est perdue par l'érosion et le lessivage au rythme de 1 à 5 gC/m² dépendant des zones de végétation. Ceci représente moins de 1% de la productivité primaire nette (PPN) mais est comparable à la fixation nette (PNE production nette d'écosystème). La décision de comptabiliser ou non ce carbone fixé et lessivé dépend évidemment de son devenir dans l'océan. S'il est rapidement utilisé et émis en tant que CO₂ ou CH₄, il ne s'agit pas d'un puits à long ou moyen terme. Si par contre son temps de séjour dans l'océan est élevé, il s'agit en effet d'un puits. La qualification de puits et de sources dépend donc de l'échelle de temps considérée. Des processus nettement plus rapides que le temps caractéristique de l'échelle de temps à l'étude sont éliminés

adiabatiquement. Récemment, l'échelle de temps se définit le plus souvent par rapport à la préoccupation vis à vis du réchauffement global. Elle se situe au niveau de quelques décennies, parfois du siècle.

Bien que les quantités en jeu soient relativement petites lorsque comparées au cycle global du carbone, le sort du carbone organique terrigène et son temps de séjour dans l'océan est une variable importante lorsque le bilan net des flux est considéré sur une période appropriée à l'étude des changements climatique. Les processus géologiques, bien que gouvernant le taux de CO_2 à long terme par le cycle de subduction de sédiments et d'émissions volcaniques, sont trop lents pour affecter le climat à moyenne échéance. Le bilan des processus biologiques, rapides en comparaison, est quasiment nul sur une période annuelle. La moitié du CO_2 assimilé par photosynthèse par les plantes terrestres est libérée sous cette même forme par respiration autotrophe au cours d'un cycle circadien tandis que l'autre moitié est presque entièrement retournée à l'atmosphère au cours du cycle saisonnier par respiration autotrophe lors de la décomposition des résidus organique par des bactéries ou des herbivores. Dans les océans, environ 90% de la production photosynthétique est minéralisée au cours de la même année. Une partie s'accumule parfois jusqu'à l'année suivante.

Les océans représentent à notre connaissance également un puits de carbone, grâce à deux mécanismes de "pompage" - la pompe thermodynamique (dissolution dans les eaux de surface et entraînement vers le fond de CO_2 à haute concentration dans les zones de *downwelling* et rejet vers l'atmosphère de CO_2 à faible concentration historique dans les zones de *upwelling*, donc accumulation nette de CID dans l'océan profond) et la pompe biologique (production phytoplanctonique et précipitation accrue de carbone organique et de coquilles inorganiques suivie de leur minéralisation et dissolution dans les eaux profondes). Les apports fluviaux de l'ordre de 0.4 PgC/an équivalent à 10% du transport de production primaire marine vers les océans profonds qui est de 3.4 à 4.7 PgC/an (Schlesinger et Mellack, 1981). S'il est admis que les océans absorbent un tiers du CO_2 excédentaire rejeté vers l'atmosphère, comme l'indiquent les modèles de circulation générale, et que l'augmentation de CO_2 atmosphérique en explique la moitié, il reste néanmoins un puits manquant de l'ordre de 1.8 ± 1.3 PgC/an (Hudson *et al.*, 1994). Une partie est probablement fixée par le biome

terrestre, par exemple les forêts nordiques, mais cette hypothèse mène à certaines contradictions avec notre compréhension des écosystèmes terrestres. Il est donc notable que le flux de matière organique vers l'océan équivaut à 24% de ce puits manquant.

Il s'en suit que la quantité de matière organique apportée à l'océan et son devenir dans l'océan - minéralisation, enfouissement, préservation - ainsi que l'échelle temporelle sur laquelle s'opèrent ces processus et donc les flux de carbone qu'ils engendrent, prennent une place importante dans le cycle global du carbone et quant aux préoccupations vis à vis de l'altération anthropique de ce cycle. Étant donné que les apports fluviaux représentent à peu près 90% de tous les apports de carbone organique à l'océan, la discussion suivante ne traitera pas des sources mineures comme les apports éoliens, les apports des eaux souterraines ou les apports d'érosion glaciale et marine.

5.3 Bilan du cycle global du carbone : L'océan est-il hétérotrophe ou autotrophe?

Nous allons commencer par considérer le bilan global océanique du carbone (figure 5.1). Il est aisé de voir que ce bilan n'est pas équilibré. Selon les trois auteurs, les entrées excèdent les sorties de 0.7 à 3.3 PgC/an ou encore de 0.9 à 3.5%. La plupart des flux et réservoirs composant ces bilans sont établis à partir de données expérimentales. D'autres sont déduits de considération de bilan de masse. Dans le cas du cycle du carbone, les quantités de CO_2 dans l'atmosphère, son taux d'accroissement ainsi que les rejets anthropiques sont bien quantifiés. La production primaire marine, les apports fluviaux et l'enfouissement sédimentaire sont approximativement connus. Les taux de respiration océanique sont donc ajustés en conséquence, malgré les incertitudes considérables concernant la quantité de COD océanique et le bilan de carbone continental.

En fixant ainsi ce flux, il est donc implicitement assumé que l'océan est autotrophe. Certains modèles (Reiners, 1973 et Likens *et al.*, 1973 dans Smith et Mackenzie, 1987) impliquent pourtant que l'océan soit autotrophe tandis que d'autres assument qu'il est hétérotrophe (Olson *et al.*, 1985 dans Smith et Mackenzie, 1987) (tableau 5.1). L'hétérotrophie, l'état où la respiration r l'emporte sur la production primaire p , peut être exprimé en termes absolus $p-r$ (avec $r-p < 0$ dans un système hétérotrophe) ou en termes relatifs r/p (avec $r/p < 1$ dans un système hétérotrophe). Le seul modèle autotrophe, celui

d'Olson *et al.* (1985 dans Smith et Mackenzie, 1987), est conçu pour rendre compte de l'accumulation de matière organique dans les sédiments mais omet l'apport des rivières (environ 0.4 PgC/an, voir partie II.1). Celui-ci est incorporé dans les deux autres modèles et l'hétérotrophie absolue reflète ce terme que Reiners *et al.* (1973 dans Smith et Mackenzie, 1987) chiffrent à 15 PgC/an et Likens *et al.* (1973 dans Smith et Mackenzie, 1987) à 0.41 PgC/an, ce qui est plus proche du chiffre actuellement accepté. L'oxydation d'une partie de cette matière organique terrigène rendrait l'océan hétérotrophe. Il est possible d'argumenter que l'apport simultané d'éléments nutritifs permettrait une nouvelle production contrebalançant la respiration accrue. L'oxydation de 4% de la matière organique des rivières équilibrerait la nouvelle production théorique d'après le rapport de Redfield. Le phosphore est limitant parce que l'azote est présent en excédent dans la matière organique fluviale (Smith et Mackenzie, 1987). En considérant que le phosphore est en excès par rapport à l'azote dans l'océan, la nouvelle production théorique est peut-être un peu plus élevée. Ces réflexions ne changent cependant rien à l'argument central de Smith et Mackenzie (1987) qui stipulent que si les apports fluviaux sont supérieurs à la sédimentation, la production primaire doit être inférieure à la respiration puisque le bilan des entrées et sorties peut être décrit par l'équation:

$$p + i = s + r \quad \Leftrightarrow \quad p - r = s - i$$

où p = production primaire, r = respiration, i = apport fluvial et s = sédimentation.

Selon Smith et Mackenzie (1987), les apports fluviaux de MO sont estimés à 0.4 PgC/an et l'enfouissement dans les sédiments de 0.144 PgC/an. Selon un autre bilan (Bernier, 1982), la sédimentation océanique serait de 0.157 PgC/an dont 20% soumis à une décomposition bactérienne, ce qui reste nettement inférieur aux apports fluviaux de matière organique. Il faudrait donc conclure que l'océan est hétérotrophe. Cette hétérotrophie ne contredit pas que l'océan puisse être considéré comme puits de CO_2 anthropogénique. Premièrement, si le degré d'hétérotrophie diminuait, par exemple dans les régions côtières à cause des rejets anthropiques d'éléments nutritifs, ceci équivaldrait à la création d'un puits net par rapport à l'état préindustriel. Deuxièmement, la pompe thermodynamique inorganique est beaucoup plus importante que la pompe biologique organique. Son temps caractéristique est de 1000 à 1500 ans, le temps de révolution de la boucle de convoyage.

La possibilité que les apports fluviaux servent à augmenter le réservoir de COD océanique où, après dégradation dans les zones profondes, augmente la saturation des océans profonds en CID n'est pas envisagée par Smith et Mackenzie (1987). Cette hypothèse impliquerait que l'évolution du COD océanique ne puisse être décrite par un état stationnaire. Ceci est vrai à court terme puisque des variations saisonnières de COD océaniques existent, par exemple dans la mer des Sargasses (Hansell *et al.*, 1995) ce qui montre que les termes de production et de consommation sont partiellement découplés. Il faudrait cependant assumer que des changements progressifs s'opèrent à une échelle temporelle plus vaste et que l'état présent soit un état transient et non stationnaire.

Un important élément d'incertitude est apporté par la difficulté de mesurer des taux de respiration à l'échelle de l'océan. Bien que des mesures soient disponibles dans plusieurs régions pour les couches de surface, les couches mésopélagiques, les eaux abyssales et les sédiments, l'incertitude sur cette variable ne permet pas de dire si la respiration est supérieure ou inférieure à la production de MO particulaire (del Giorgio et Duarte, 2002).

D'habitude, l'océan est perçu comme un système à l'équilibre. Le modèle d'équilibre de l'océan (Murray, 1992) représente une manière d'estimer le devenir ainsi que le temps de séjour du carbone organique terrigène dans l'océan. Ce modèle considère que la composition de l'eau de mer, distincte de l'eau douce, peut s'expliquer par la somme des apports fluviaux et des processus chimiques soustrayant ces éléments à l'océan. Seul le Cl^- est presque parfaitement conservatif et tous les ions de cette espèce apportés à l'océan depuis 100 millions d'années, temps depuis lequel la composition de l'océan apparaît inchangée, s'y trouvent encore. Les autres éléments ou composés ont été recyclés un certain nombre de fois (tableau 5.2). Les éléments ou composés uniquement affectés par des processus géologiques (Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Na^+) ont été recyclés un nombre restreint de fois tandis que les éléments et composés impliqués dans des processus biologiques (SiO_2 , HCO_3^- , C_{org}) ont été recyclés bien plus souvent. L'âge du COD du modèle d'équilibre correspond assez bien à son âge $\delta^{14}\text{C}$ mesuré. Le rythme d'apport de 0.2 Pg COD/an a certes évolué au fil du temps. Durant certaines périodes géologiques, le carbonifère (formation du charbon) et certains épisodes du tertiaire (formation du pétrole), la productivité primaire était nettement supérieure à ce qu'elle est aujourd'hui. D'un autre côté, la productivité primaire varie avec le

cycle des glaciations. Finalement, les valeurs que nous mesurons actuellement sont influencées par l'activité anthropique. La perte de carbone due au défrichage durant la période 1860-1978 se chiffre à 63 PgC (Kempe, 1984) soit 0.53 PgC/an en moyenne, en grande partie émis en tant que CO₂, mais avec une influence probable sur l'export de COD par les rivières. Les déchets urbains et industriels représentent une source supplémentaire de matière organique.

Le modèle statique d'équilibre contient une faiblesse majeure en ce qu'il présuppose un mélange rapide par rapport au temps de séjour caractéristique des composantes ce qui est vrai pour les composantes entrant uniquement dans des cycles géologiques. Il n'en est pas de même en ce qui concerne les espèces recyclées par l'activité biologique, dont le temps de séjour est comparable au temps de mélange océanique de l'ordre du millénaire. Dans ces cas, il est donc raisonnable de s'attendre à observer des hétérogénéités et des gradients macroscopiques. Il faut également s'attendre à ce que le mélange et les phénomènes biogéochimiques interagissent puisque, possédant des vitesses comparables, ils entrent en compétition cinétique. Le mélange océanique s'effectue grâce à la superposition d'un mouvement convectif et d'un flux vertical (figure 5.2). Le mélange vertical provient surtout du flux de détritus. La circulation thermohaline provoque un flux horizontal différentiel entre les eaux de surface et les eaux de profondeur et crée des zones d'*upwelling* et de *downwelling* au sein desquelles le mélange est quasi instantané. La description du mélange est plus complexe pour les éléments biologiquement utilisés puisqu'ils sont entraînés vers les eaux profondes avec le détritus et, en même temps, subissent un déplacement latéral du fait de la circulation océanique. Pour les éléments biologiquement inertes, seul le mélange par la boucle de convoyage est important. Le cas du carbone organique est encore plus complexe puisqu'il peut passer, après minéralisation, à l'atmosphère ou peut, par fixation photosynthétique, en provenir. Il faut aussi prendre en compte que le carbone organique n'est pas une espèce définie, mais un assemblage hétérogène de composés différemment réactifs vis à vis des processus biochimiques (par exemple minéralisation) et abiotiques (par exemple photolyse UV).

L'échange de CO₂ avec l'atmosphère démontre bien comment l'interaction du transport et des processus internes crée un état de non-équilibre permanent. L'absorption de

CO₂ dans les zones de *downwelling* s'effectue à la concentration atmosphérique actuelle tandis que le dégazage de l'océan dans les zones d'*upwelling* reflète les concentrations d'il y a un millénaire. Il est donc raisonnable de supposer que le COD joue un rôle régulateur similaire, bien qu'il n'y ait aucun indice concluant à cet effet.

5.4 Transport fluvial de matière organique

5.4.1 Quantité de matière organique charriée par les cours d'eau

La matière organique charriée vers l'océan est composée non seulement de matière terrigène mais aussi pour une faible partie de matière autochtone produite dans la zone photique des eaux continentales. Plusieurs approches ont été utilisées afin d'estimer la magnitude de matière organique ainsi transportée vers l'océan (tableau 5.3). Ces approches sont généralement basées sur l'extrapolation de mesures de concentrations de COD et COP ou alternativement de COT dans des cours d'eau.

Ces mesures sont encore éparses bien que le programme SCOPE/UNEP (Scientific Committee for Problems of the Environment / United Nations Environment Program) (Degens *et al.*, 1991) ait apporté une contribution remarquable depuis 1980. Il faut donc garder à l'esprit que tous les bilans établis le sont à partir d'extrapolations du nombre limité de données accessibles ce qui explique que les différentes méthodes d'extrapolation donne des résultats presque identiques mais signifie aussi que ces bilans possèdent des limitations inhérentes. La plupart des méthodes analytiques employées présentent des marges d'erreurs allant jusqu'à un facteur de deux à trois (Schlesinger et Mellack, 1981). À ces erreurs méthodologiques s'ajoutent des fortes variations saisonnières, diurnes, géographiques et bathymétriques de concentrations (Schlesinger et Mellack, 1981). Les concentrations printanières peuvent être d'un ordre de grandeur supérieur aux concentrations automnales et il n'est pas rare que près des deux tiers de la matière organique annuelle soient transportés sur une courte période (Michaelis *et al.*, 1986), la période des pluies dans les tropiques et la fonte des neiges aux hautes latitudes. Les débris volumineux, tels que des troncs d'arbres ou des morceaux de tourbe ne sont presque jamais inclus (Schlesinger et Mellack, 1981). Les concentrations de COP mesurées en surface sous-estiment la concentration moyenne dans la colonne d'eau puisque celle-ci croît souvent considérablement avec la profondeur (Kempe,

1984). Ceci ne semble pas toujours être le cas puisque Richey *et al.* (1991) estiment que dans l'Amazonie, la majeure partie de la matière particulaire en suspension (MPS) se trouve en surface et que le transport de MPS au fond du fleuve ne représente que 1-2% du total. Finalement, les facteurs météorologiques comme les cycles hydrologiques à long terme, affectent le transport de matière organique (MO). Leur effet ne peut être décerné que par un échantillonnage continu sur des années, voir des décennies. Il existe par exemple dans l'Est du Canada un cycle hydrologique de 15-16 ans (Telang *et al.*, 1991). En Amérique du Sud, les phénomènes El Niño/La Niña influencent les débits et concentrations de MO. Dans le Paraná, la concentration de COD diminue de 3.5 à 1.3 mg/l pendant les périodes El Niño/Southern Oscillation (ENSO) à l'encontre de la concentration de COD qui augmente de 6.1 à 10.2 mg/L (Depetris et Paolini, 1991).

L'approche la plus simple est de déterminer la concentration moyenne de COT et de la multiplier par le débit mondial des cours d'eau. Garrels et McKenzie (1971) obtiennent ainsi 0.32 PgC/an avec une concentration de COT de 10 gC/m³. Cette concentration est vérifiée par une régression linéaire entre le COT et le débit annuel de 7 rivières majeures et 5 mineures (Schlesinger et Mellack, 1981) (figure 5.3). Seules quelques rivières dévient significativement de cette moyenne. Ainsi, les relativement faibles concentrations en carbone organique du St. Laurent s'expliquent par le dépôt et la dégradation de carbone organique dans les grands lacs (Schlesinger et Mellack, 1971). À l'autre extrême, les concentrations élevées de COD de rivières d'eau noire telles que la rivière Satilla s'expliquent par l'absence de minéraux argileux dans les sols, capables de complexer et retenir les matières humiques terrigènes, qui sont aussi à l'origine de la couleur intense de ces cours d'eau.

Aussi bien le COD que le COP varient d'une rivière à l'autre, mais ne dépendent pas des mêmes variables. Les concentrations de COD varient en fonction des zones de végétation et des conditions hydrologiques. Les rivières drainant des tourbières sont les plus riches en COD avec une concentration médiane de 25 mgC/L suivies des rivières tropicales, 8 mgC/L, de taïga, 7 mgC/L, et tempérées, 4 mgC/L (Meybeck, 1988). Les plus pauvres en COD sont les rivières de montagnes, souvent moins d'un mgC/L (Meybeck, 1982). Ces estimations ont été depuis raffinées (Spitz et Leenheer, 1991) (tableau 5.4). Meybeck (1993) utilise cette classification par écosystèmes pour dériver un apport total de 0.37 PgC/an. Les régions à

faible drainage et fortes précipitations, à l'instar des tourbières, possèdent de hautes concentrations en COD (Meybeck, 1993). Par contre, quand les précipitations sont particulièrement faibles, comme dans les zones arides et semi-arides, la productivité biologique restreinte et non l'hydrologie limite l'export de COD. La dégradation bactérienne dans les lacs réduit généralement les concentrations de COD (Meybeck, 1993). Une corrélation inverse a été trouvée en Finlande entre la concentration de COD et le pourcentage de surface lacustre (Kortelainen et Mannio, 1988). Le pourcentage de COP dans la MPS est fonction inverse de la concentration de MPS (Meybeck, 1982). Le pourcentage de COP dans la MPS est faible dans des rivières de montagne à forte érosion mécanique. Il est élevé dans des rivières lentes de basse altitude où la plupart des sédiments suspendus inorganiques a disparu et la matière particulaire provient essentiellement de la production autochtone, ce qui est par exemple le cas du St. Laurent. En termes absolus, ce sont néanmoins les rivières à haute turbidité ayant des bassins de drainage montagneux, surtout en Asie qui sont responsables d'environ 70% du transport de COT (Meybeck, 1982).

Une approche réaliste du bilan d'export de carbone doit tenir compte de ces différences régionales, ce que font Schlesinger et Mellack (1981) en comparant le taux d'érosion des sols dans différents milieux, s'appuyant sur les concentrations de COT mesurées dans les rivières drainant les bassins respectifs. Il apparaît que les forêts tropicales, tempérées ainsi que boréales perdent environ $5 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{an}^{-1}$, les prairies tropicales, tempérées, alpines et la toundra $1 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{an}^{-1}$ alors que les pertes de tourbières s'élèvent à $20 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{an}^{-1}$ (tableau 5.5). Michaelis *et al.* (1986) obtiennent un total plus élevé ce qu'ils expliquent par un apport de COP des rivières asiatiques plus important qu'envisagé auparavant.

Degens *et al.* (1991) utilisent les données recensées par le projet SCOPE/UNEP sur 50% des rivières mondiales pour estimer le transport total de carbone organique à 0.33 Pg/an . Meybeck (1993) tente de regrouper les données par écosystème et d'extrapoler pour l'ensemble du débit originaire d'écosystèmes semblables. Le transport annuel extrapolé est de 0.37 PgC/an . Utilisant les mêmes données et des banques géographiques et écologiques, Ludwig et Probst (1996) construisent une régression multi-paramètres qui démontre un lien entre les concentrations de COD et de COP et le débit des rivières, les précipitations

annuelles, la teneur en carbone de la végétation et, à un degré moindre, la pente du bassin versant et la teneur en carbone des sols. Extrapolé à tous les bassins de drainage, cette formule prédit un apport fluvial de 0.31 PgC/an. Bien que le total soit équivalent à celui de Meybeck (1993), des différences apparaissent dans l'évaluation des exports de carbones au niveau régional déterminés avec cette méthode statistique et l'analyse de Meybeck (1993) basée surtout sur les grandes rivières, ce qui reflète le fait que les grandes rivières ne sont pas nécessairement représentatives d'un écosystème dans son entier (Ludwig et Probst, 1996). Il ressort aussi que l'Atlantique reçoit une grande partie du COD (51%) tandis que 59% du COP entrent dans le Pacifique et l'océan Indien (Ludwig et Probst, 1996). Les fortes concentrations de COD des rivières alimentant l'Atlantique s'expliquent par la présence de forêts tempérées, tropicales et boréales. La plupart des sédiments apportés au Pacifique et à l'océan Indien proviennent des fleuves himalayens.

L'Océan Arctique est celui qui reçoit la plus grande quantité de COD fluvial par unité de volume. 10% du débit d'eau douce continentale s'y jettent et ces eaux contiennent des concentrations élevées de COD, avec comme conséquence une contribution de jusqu'à 25% de ce COD d'origine terrigène au COD de l'eau de surface de l'Océan Arctique central (Hansell *et al.*, 2004). Une évaluation récente pour l'océan Arctique sur 12 fleuves recouvrant 4000 km de côte et responsables de 43% de l'apport d'eau fraîche à l'Océan Arctique, estime à 10×10^{12} gC/an l'apport de carbone organique de ces 12 fleuves, dont la moitié par le Yenisey (Lobbies *et al.*, 2000). Le fleuve Mackenzie, dont le bassin versant de 1680000 km² est le plus vaste du côté américain de l'Océan Arctique, contribue autour de 3.4×10^{12} gC/an (Hansell *et al.*, 2004). Hansell *et al.* (2004) estiment, sur la base de traceurs isotopiques (²²⁸Ra/²²⁶Ra) que la demi-vie de cette MOD est de 7.1 ± 3.0 ans et qu'en conséquence, 21 à 32% de cette MOD est exportée vers l'Océan Atlantique. Les apports des trois autres grands cours d'eau de l'ouest du continent américain, les fleuves Yukon, Churchill et Nelson, n'ont pas encore été évalués. Avec un débit de 105 TI/an et des concentrations de COD terrigène d'autour 3 mgC/L, le complexe LG, regroupant la majorité des rivières du versant est de la Baie James, transporte 0.315×10^{12} gC/an, ce qui représente vraisemblablement environ le tiers des apports à la Baie James et un peu moins du dixième de ceux à la Baie de Hudson (chapitre 4).

Dans une approche différente de celle de la mesure de TOC ou DOC dans les cours d'eau, le pourcentage d'export de la productivité primaire nette (PPN) des écosystèmes est considéré. Meybeck (1981 dans Mantoura et Woodward, 1983) propose après analyse des données sur une centaine de rivières qu'en moyenne, 1% de la PPN soit relâché vers les eaux lotiques. Mantoura et Woodward (1983) ont testé avec succès cette hypothèse sur une rivière tempérée en comparant la concentration de COD mesurée à la mosaïque écologique du bassin versant du Severn, Angleterre. Une perte de 1% de la PPN génère une quantité totale de matière organique, 0.53 à 0.78 PgC/an (Mantoura et Woodward, 1983), supérieure aux estimés décrits plus hauts.

Les apports de COD par l'eau de pluie sont rarement inclus dans les bilans globaux. Pourtant, ces apports pourraient totaliser 0.09 PgC/an (Willey *et al.*, 2000) et selon des estimés plus élevés jusqu'à 3 PgC/an (del Giorgio et Duarte, 2002), quantité du même ordre de grandeur que les apports fluviaux.

5.4.2 Composition de la matière organique fluviale

Les différentes catégories de MO sont délimitées par des critères pragmatiques relevant principalement des méthodes d'échantillonnage. La MOP comporte toutes les particules dépassant 0.45 μm ou 1 μm , dépendant de la taille des filtres utilisés par les auteurs. Elle est composée de plancton, de déchets organiques et de particules d'origine terrigène. Meybeck (1982) déduit des rapports atomiques C/N de la MOP, situés entre 8 et 10 dans la majorité des rivières, que son origine serait principalement terrigène, les rapports atomiques C/N d'horizons superficiels de sols se situant autour de 18. Cependant, la litière et l'horizon de sols boréaux ont des rapports atomiques C/N supérieurs à 50 (Houel, 2003). Aussi, les rapports atomiques C/N de la MOP ne sont que légèrement supérieurs à celles de la MO planctonique, situés généralement entre 6 et 10 (Wetzel, 1983; Montgomery, 2000). On ne peut donc pas conclure à une origine prédominamment terrigène de la MOP sur la seule foi des rapports C/N cités par Meybeck (1982). Le pourcentage de matière organique autochtone est plus élevé dans des rivières eutrophes tel la Loire où la production autochtone génère des concentrations de DOC allant jusqu'à 6 mg/L en été (Meybeck *et al.*, 1988 dans Meybeck, 1993). Des mesures de $\delta^{14}\text{C}$ indiquent que la MOP est en moyenne plus âgée que

la MOD (Raymond et Bauer, 2001). Dans les eaux des fleuves Amazone, Hudson, York et Parker, l'âge de la MOP est le plus souvent situé entre 1000 et 4000 ans, quelquefois moins, alors que la MOD est le plus souvent « moderne », c'est à dire qu'elle incorpore du carbone enrichi en ^{14}C des essais nucléaires (Raymond et Bauer, 2001).

La composition de la MOP se distingue de la MOD entre autre à la suite de processus physiques d'adsorption sur des surfaces minérales. Ainsi, les acides aminés ont une tendance prononcée à s'adsorber aux aluminosilicates des particules d'argiles (Aufdekampe *et al.*, 2001), contribuant ainsi aux faibles rapports C/N observées pour ces fractions de taille. Ce fractionnement de la MO par l'affinité aux particules minérales introduit des changements qualitatifs entre la MOD et la MOP (Aufdekampe *et al.*, 2001). L'association aux particules minérales réduit aussi la biodisponibilité des molécules organiques adsorbées dans les sols (Baldock et Skjemstad, 2000) et dans les sédiments marins (Keil *et al.*, 1994).

Dans des bassins versants montagneux, une partie du COP peut provenir d'ancienne MO sédimentaire associée aux minéraux du sol. Dans une rivière de Californie, les signatures $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{14}\text{C}$ indiquent que la moitié du COP de faible taille provient d'ancien carbone sédimentaire du Mésozoïque-Tertiaire (Blair *et al.*, 2003). Les auteurs estiment que si cette rivière est représentative de rivières dans la même situation géographique et géologiques, le flux global de telle MOP ancienne pourrait atteindre 0.04 Pg/an.

La MOD, de taille inférieure à 0.45 μm , 0.7 μm ou 1 μm selon les études, comporte des molécules dissoutes ainsi que des colloïdes. Elle est constituée de composés organiques dissous et de microorganismes picoplanctoniques, de bactéries et de virus (Spitzzy et Leenheer, 1991).

La MOD est souvent compartimentée en une fraction hydrophiles et une fraction hydrophobe, les substances humiques, obtenues par adsorption sur des résines. Les substances humiques sont sous-catégorisées en acides humiques, insolubles dans l'acide et en acides fulviques, solubles en milieu acide. Tous deux sont des polymères de couleur brune provenant de la condensation extracellulaire de substances organiques exudées lors de la dégradation microbienne de matière végétale (Richey, 1983). Le temps de séjour des acides fulviques dans les sols se chiffre en centaines d'années, celui d'acides humiques en millénaires (Holmén, 1992). Dans un sol de prairie, les acides fulviques représentent 22% du

COT, les acides humiques 74% (Holmén, 1992). Dans des rivières tempérées, la fraction hydrophobe représente en moyenne 43% du COD (Kempe, 1988). Ce pourcentage est plus élevé, 59%, dans des eaux noires tropicales (Kempe, 1988).

Parmi les substances dissoutes identifiées se trouvent des carbohydrates et acides aminés, provenant de débris de plantes ou de production autochtone, mais présents en faibles pourcentages dans des sols ainsi que des lipides de provenance diverse (Spitzzy et Leenheer, 1991). Ces substances sont normalement recyclées sur une période de quelques heures. Les substances au poids moléculaire plus élevé sont plus réfractaires car elles ne peuvent pas passer les cellules de membranes. Leur consommation repose donc sur des processus abiotiques ou des enzymes extracellulaires (Spitzzy et Leenheer, 1991). Dans cette catégorie, les n-alcanes sont les plus facilement oxydables tandis que les i-alcanes, par exemple les terpénoïdes ou stéroïdes et les aromates substituées, provenant de la lignine ou des tannins, sont hautement réfractaires (Spitzzy et Leenheer, 1991). Les substances non-humiques identifiées: hydrocarbures, acides aminées, hydrocarbures, lipides et phénols, ne représentent que 25% du COD total (Spitzzy et Leenheer, 1991). Une grande partie du COD reste donc non identifiée. Ceci est entre autre attribuable à la difficulté de collecter la MOD. Le taux de récupération des méthodes les plus souvent utilisées, l'adsorption aux résines et l'ultrafiltration, est de 76-92% et 60-75% respectivement (Serkiz et Perdue, 1990). La méthode des résines possède en outre l'inconvénient de nécessiter une acidification de l'échantillon jusqu'à un pH de 2.2, ce qui peut dénaturer la MOD récoltée. La méthode de l'osmose inversée présente, malgré des taux de récupérations de plus de 90%, le désavantage d'également concentrer les sels inorganiques, nécessitant parfois un traitement ultérieur (Serkiz et Perdue, 1990).

La composition de la matière organique présente des spécificités régionales. Dans l'Orinoco, la concentration de COD varie entre 5 et 10 mgC/L. Les sucres, surtout le glucose, comptent pour 0.01 à 0.3 mgC/L et les acides aminés pour 0.1 à 0.97 mgC/L (Michaelis *et al.*, 1986). Des concentrations similaires ont été observées dans le Gange (Michaelis *et al.*, 1986). La fraction hydrophobe du COD est plus élevée dans les rivières d'eau noire (59%) que dans les rivières d'eau claire (43%) (Kempe, 1988) à cause de l'absence de minéraux argileux sur lesquels les substances humiques peuvent s'adsorber. La fraction hydrophile est

composée pour une petite partie, 4% dans des rivières tropicales et 14% dans la White River, USA, de substances neutres, principalement des hydrocarbures (Michaelis *et al.*, 1986).

La nature de la MO dépend donc des caractéristiques de la végétation et surtout des sols. Les sols forestiers tropicaux peuvent contenir du carbone très âgé, jusqu'à 8300 ans (Poirier *et al.*, 2002), comparé aux sols cultivés des zones tempérées d'un âge d'environ un siècle. La qualité de la matière organique exportée varie aussi au sein d'une zone écologique, selon la latitude et parfois selon la longitude. Le long du Yenisei, les concentrations de carbone et d'azote organique dissous ainsi que la fraction hydrophobe de la MOD et son caractère récalcitrant augmentent du sud au nord (Kawahigashi *et al.*, 2004). Les concentrations de sucres (hexoses, pentoses) sont plus élevées au sud, celles de phénols au nord. Dans études des sédiments néarctiques de l'océan Arctique (Guo *et al.*, 2004), il a été observé que l'âge $\delta^{14}\text{C}$ du carbone organique sédimentaire augmente de l'est (13050 ± 50 ans dans l'estuaire de l'Indigirka) à l'ouest (2570 ± 30 ans dans l'estuaire de l'Ob), accompagné d'une augmentation de la fraction de carbone noir, du $\delta^{15}\text{N}$ et des rapports C/N. La MO plus ancienne de la partie occidentale de la Sibérie serait libérée lors de la fonte du permafrost, plus prononcée que dans la partie orientale, au climat plus froid.

En plus de variations régionales, la quantité et la qualité de matière organique sont sujettes à de fortes variations saisonnières. Dans certains cas, les différences de composition peuvent offrir des enseignements sur l'origine de cette matière et sur l'interaction de l'hydrologie du fleuve avec les processus biologiques terrestres et aquatiques. Dans le cas du Gange, il fut observé (Ittekkot *et al.*, 1985) que la concentration de matière organique est particulièrement élevée en juillet, au début des crues annuelles et retombe rapidement à un niveau quatre fois inférieur. En même temps, le pourcentage de substances labiles, sucres et aldéhydes, atteint un maximum prononcé au début des inondations et retombe rapidement (Ittekkot *et al.*, 1985) (figure 5.4). L'analyse des carbohydrates révèle la présence au début de la période des crues, d'alcane à chaînes courtes, C_{17} et C_{18} , originaires d'algues, en même temps que d'alcane aux chaînes plus longues, C_{23} - C_{27} , de provenance non-planctonique, prédominants en d'autres périodes (Ittekkot *et al.*, 1985). Cette présence de grandes quantités de MO algale (sucres, aldéhydes, n-alcane courts) au début des crues s'explique par le lessivage par les eaux montantes des lacs et bras morts intensément productifs durant la

période d'avril à mai, (Ittekkot *et al.*, 1985). Par contre, la matière organique charriée avec les fortes décharges de sédiments au long du reste de la période des crues est fortement dégradée, réfractaire et provient donc vraisemblablement de l'érosion de sols montagneux, ce qu'indique aussi, dans le cas de l'Indus, le faible rapport d'hexose à pentose, indicateur de matière organique fortement dégradée (Ittekkot et Arain, 1986). Les fluctuations semblables de concentrations de COD et de COP et des pourcentages de sucres et d'acides aminés dans l'Indus et le Brahmapoutre (Ittekkot et Arain, 1986) ainsi que dans l'Orinoco et le Paraná (Depetris et Paolini, 1991) suggèrent que le lessivage des plaines alluviales est une composante du cycle hydrologique dans tous ces cas. Les analyses de lignine et de composition élémentaire indiquent que la MOP grossière (65-3000 μm) est principalement composée de débris de feuillages (Hedges *et al.*, 1986). Ces analyses ont cependant été faites en février et mars, donc à la fin de la période des crues. Dans la région amazonienne, l'effet des crues saisonnières se fait également sentir. Les signatures $\delta^{13}\text{C}$ du COP amazonien témoignent de l'échange entre le fleuve et sa plaine alluviale (Richey *et al.*, 1991), qui comporte 20-50% d'étangs et de marécages (Depetris et Paolini, 1991). Dans cet échange, de la MOP de composition similaire, mais avec une autre signature $\delta^{13}\text{C}$ remplace le COP andain dans le fleuve (Richey *et al.*, 1991). Une entrée de MOP labile de la plaine alluviale pourrait aussi expliquer le taux d'oxydation élevé mesuré dans l'Amazonie et qui dépasse les pertes de COT mesurées entre l'amont et l'aval du fleuve (Richey *et al.*, 1991). Les taux de respiration sont beaucoup plus élevés au début des crues (2-20 $\text{mgC}\times\text{m}^{-3}\times\text{h}^{-1}$) qu'à la période des hautes eaux (0-1 $\text{mgC}\times\text{m}^{-3}\times\text{h}^{-1}$) (Richey *et al.*, 1980), étayant l'hypothèse de Ittekkot *et al.* (1985).

Les plaines alluviales agissent donc comme source de MOP labile, mais aussi comme filtre de sédiments, retenant les particules lourdes. Ceci pourrait expliquer que la MOP fine et la MOD dans l'Amazonie apparaissent être hautement dégradés, à en juger par leur faible taux d'aldose et de glucose tandis que la MOP grossière l'est moins (Hedges *et al.*, 1994). Par conséquent, l'âge du COP grossier déterminé à l'aide du ^{14}C des essais nucléaires est nettement inférieur (94 ans) à celui du COP fin (600 ans) (Hedges *et al.*, 1986).

Dans les régions à l'écart des tropiques, soumises à des fluctuations saisonnières de précipitations moins prononcées, la plus grande partie de la matière organique est charriée

durant les périodes de fort débit en hiver dans les zones tempérées et au printemps à la fonte des neiges dans les hautes latitudes. Dans l'estuaire du Severn, en Angleterre, la concentration de COD varie en fonction du débit, atteignant un maximum en janvier-février dans les trois années à l'étude (Mantoura et Woodward, 1983). Le transport total de COD est donc relié au débit (Q) par un terme quadratique: $\partial \text{COD} / \partial t = 3.46 \text{ mg/L } Q + 75 \text{ mg/L } Q^2$. Le transport de COD varie entre 7.2 et 134×10^6 gC/jour. Le débit maximal du Fleuve St. Laurent, Canada, est atteint au printemps (avril-juin) et en automne (juillet-septembre) (Telang *et al.*, 1991). Les débits d'automne transportent plus de matière organique à cause de concentrations de COP plus élevées. Des rapports atomiques C/N de plus de 12 en automne comparés à 8-9 au printemps et en été indiquent que la MO automnale est principalement de la MO terrigène lessivée. La concentration de COD suit le COP mais varie moins (Telang *et al.*, 1991). Des fluctuations de COP d'un ordre de grandeur ont également été mesurées dans le Fleuve Mackenzie, Canada. En été, la concentration de COP est de 2-7 mg/L, en hiver seulement de 0.2-0.7 mg/l. Ici aussi, le COD montre peu de variabilité saisonnière (Telang *et al.*, 1991). Les rivières arctiques, notamment celles de Russie transportent la plus grande partie de leur matière organique annuelle, entre 58 et 78%, lors des crues printanières et seulement 21-34% en été et 1-11% en hiver (Telang *et al.*, 1991).

5.4.3 Biologie dans les cours d'eau : Respiration et transformation de la matière organique

À l'échelle planétaire, la plupart des lacs sont sursaturés en CO_2 , indiquant qu'ils minéralisent une partie de la MO allochtone (Kling *et al.*, 1991; Cole *et al.*, 1994). Une corrélation significative entre le degré de sursaturation en CO_2 et les concentrations de COD a été observée dans une série de lacs suédois (Sobek *et al.*, 2003). Dans un modèle développé pour des lacs du Wisconsin, entre 5 et 28 g C par m^2 de bassin versant, soit environ 10% de la production nette d'écosystème, était exportée vers les lacs. La majorité de ces lacs, sauf ceux à faibles concentrations en COD et fortes concentrations en phosphore total, avaient un statut hétérotrophe (Hanson *et al.*, 2004). Un résultat semblable est obtenu par une étude portant sur 79 536 lacs et cours d'eau de 21 bassins de drainage scandinaves de 437 à 48 263 km^2 , dans lesquels entre 30% et 80% de tout le COD allochtone entrant était perdu, majoritairement par minéralisation, avec une forte corrélation avec le temps de séjour (Algesten *et al.*, 2004). Les réservoirs des zones boréales, tempérées ou tropiques sont également des sources de CO_2 et

de CH_4 (revues dans St. Louis *et al.*, 2000; Duchemin *et al.*, 2002), ce qui indique que, de même manière que dans les lacs naturels, de la MO allochtone est minéralisée dans les lacs artificiels. Seuls des réservoirs de zones arides ou semi-arides sont des puits de CO_2 (Soumis *et al.*, 2004).

Le taux de minéralisation de MO dépend de sa composition. Le taux de respiration dans l'Amazonie est beaucoup plus élevé ($2\text{--}20 \text{ mgC}\times\text{m}^{-3}\times\text{h}^{-1}$) pendant la période de crue qu'à la période d'eau stagnante ($0\text{--}1 \text{ mgC}\times\text{m}^{-3}\times\text{h}^{-1}$) (Richey *et al.*, 1980). 30% du COT est utilisé pendant la période de crue ce qui confirme que les crues entraînent surtout du carbone labile (Richey *et al.*, 1980). Cet apport de COT labile des plaines alluviales, permet aussi d'équilibrer les budgets de carbone organique et de nitrates (Richey *et al.*, 1991).

En même temps, dans les eaux continentales, le COP est progressivement transformé en COD (Schlesinger et Mellack, 1981). C'est pour cette raison que le rapport COD/COT est faible dans les rivières de montagne mais élevé dans des fleuves de plaine. Un des produits majeurs de cette dégradation de matière organique sont des acides fulviques réfractaires faiblement colorés (Schlesinger et Mellack, 1981). La progression de la dégradation peut être constatée par une augmentation de la masse moléculaire et du contenu en groupes hydroxyyles phénoliques (Richey, 1983).

La quantité totale de COD et COP respiré dans les eaux continentales est considérable et rarement incluse dans le cycle global du carbone. Richey *et al.* (2002) estiment cette quantité à 0.5 PgC/an pour le bassin central amazonien, un ordre de grandeur au-dessus de l'export vers l'océan de cette région.

5.5 Processus dans les deltas, estuaires et zones côtières

Le comportement de la matière organique dépend largement des caractéristiques morphologiques de l'estuaire. Dans un estuaire stratifié, la dilution d'eau fluviale dans l'eau de mer se fait plus lentement que dans un estuaire mélangé verticalement (Wollast, 1983). La stratification écourte aussi le temps de séjour des eaux fluviales puisque le courant de surface garde sa vélocité, entraînant eau et matière organique rapidement vers le large (Wollast, 1983). Le changement de degré de salinité peut entraîner des changements physico-chimiques, tels la floculation, la neutralisation de groupes ioniques, ou biologiques, du fait de

la présence d'une flore planctonique et bactérienne radicalement différente. L'apport d'éléments nutritifs dissous et libérés par la minéralisation de matière organique dans les sédiments et la colonne d'eau et, occasionnellement, par des eaux océaniques de profondeur remontantes, soutiennent une production primaire et secondaire plusieurs fois supérieure à la moyenne océanique.

En plus de la dégradation bactérienne, des mécanismes abiotiques peuvent mener à une disparition de matière organique terrigène au sein des estuaires (Spitzzy et Leenheer, 1991), notamment la photolyse. L'hydrolyse d'esters, catalysée par les ions d'hydroxyde, est fortement accélérée par rapport au milieu fluvial lorsque l'augmentation de la salinité provoque la neutralisation des charges négatives de macromolécules (Spitzzy et Leenheer, 1991). Une partie des pertes de COD dans les estuaires de l'Ems et de la Gironde est expliquée par la précipitation de protéines à leur point isoélectrique. (Spitzzy et Leenheer, 1991).

Un résumé des processus de la zone côtière de la mer du Nord au large de la Belgique selon Wollast (1983) est présenté dans la figure 5.5. On remarquera que le bilan n'est pas équilibré. Il présente un excédent d'apports de $61 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$, équivalant à une accumulation de MOP ou MOD dans la colonne d'eau. La respiration totale ($652 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$) est inférieure à la production primaire ($730 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$), cette zone côtière est donc autotrophe. Les apports de carbone terrigène ($8 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$) sont plus importants que l'enfouissement dans les sédiments, nommé fossilisation ($5 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$). La condition $i + p = r + s$ n'est pourtant pas respectée. L'amplitude de l'incertitude montre à quel point il est difficile de déterminer le statut trophique et le devenir de la MO terrigène dans un environnement complexe, ouvert à la fois sur l'océan et sur les eaux continentales.

Généralement, les zones côtières sont considérées comme des zone de production et d'export vers l'océan ($\leq 6 \text{ PgC/an}$) de COP et COD vers l'océan ainsi que d'enfouissement dans les sédiments ($\sim 0.1 \text{ PgC/an}$) (del Giorgio et Duarte, 2002).

5.5.1 Sédimentation : floculation ou mélange conservatif? (processus physico-chimiques)

Le comportement de la matière organique dans les estuaires diffère selon la fraction de taille. Une grande partie de la matière organique particulaire sédimente dans les estuaires

avant que la salinité n'atteigne 10 ‰ dans le cas du Scheldt ou même 3 ‰ dans celui de l'Amazone (Wollast, 1983). Le pourcentage de COP sédimenté varie; il est de 75% dans l'estuaire de la Gironde, de 76% dans l'estuaire du Scheldt et de 95% dans le delta de l'Amazone (Wollast, 1983).

Dans les sédiments, une partie de la MOP est minéralisée. La MOP dérivée de la production autochtone récente et des rejets anthropiques est plus facilement minéralisée que la MOP âgée provenant des sols. Une étude de neuf estuaires européens montre que le taux de minéralisation de COP décroît dans l'ordre Scheldt >> Tamise > Ems = Sado = Loire > Gironde > Elbe > Rhin > Douro, coïncidant avec l'importance de l'influence anthropique (Abril *et al.*, 2002).

Le taux de COP sédimenté et minéralisé est difficile à évaluer. Keil *et al.* (1997) utilisent le fait que la quantité de carbone par unité de surface de sédiment soit quasiment constante pour évaluer les pertes de COP dans le delta amazonien. La concentration de COP dans l'Amazone est de 0.67 ± 0.14 gC/L, mais n'est plus que d'environ 0.35 gC/L dans le delta (Keil *et al.*, 1997). Les rapports isotopiques du carbone indiquent que les 2/3 du COP dans le delta sont de provenance terrigène (Keil *et al.*, 1997). Il s'en suit qu'au moins 70% du COP terrigène sont perdus dans le delta. Il est probable que ce COP ne s'échappe pas physiquement mais soit minéralisé ou mis en solution (Keil *et al.*, 1997). En effet, la perte de COP est constante dans toutes les fractions de taille, ce qui ne serait pas le cas si uniquement des processus physiques de transport et de sédimentation étaient en jeu (Keil *et al.*, 1997). Dans ce contexte, il est intéressant de noter que Mantoura et Woodward (1983) ont mesuré des concentrations de COD de 35 à 78 mg/L dans les eaux poreuses de sédiments de l'estuaire du Severn (Angleterre), ce qui indique une intense activité de solubilisation.

Certains mécanismes protègent la matière organique de la diagenèse (Bergamaschi *et al.*, 1997). L'un est la présence de zones anoxiques locales (Bergamaschi *et al.*, 1997). La dégradation aérobie ne peut s'effectuer que dans les premiers millimètres des sédiments, qui seuls sont oxygénés (Hulthe *et al.*, 1998). Mais il semble que la dégradation anaérobie en profondeur soit également importante. Hulthe *et al.* (1998) déterminèrent que pour la matière organique "fraîche", la dégradation anaérobie est aussi efficace que la dégradation aérobie. Pour de la matière organique plus "vieille", récoltée dans les couches

sédimentaires plus profondes, la dégradation aérobie est 3.6 fois plus rapide que la dégradation anaérobie (Hulthe *et al.*, 1998). En accord avec ces résultats, Sun *et al.* (1997) ont trouvé que des acides gras saturés et insaturés marqués au ^{14}C étaient dégradés respectivement 4 et 2 fois plus rapidement dans un échantillon de sédiment oxique que sous conditions anoxiques (Sun *et al.*, 1997). La bioturbation apporte donc une contribution importante à la dégradation de vieille matière organique en l'exposant à l'oxygène (Hulthe *et al.*, 1998). La morphologie des estuaires peut favoriser la formation de zones anoxiques comme dans la zone de sédimentation du Fleuve Zaïre, qui se trouve au bout d'un canyon sous-marin et dans laquelle seulement 1% du COP est minéralisé (Wollast, 1983).

Un autre facteur important est le niveau de productivité des eaux locales (Bergamaschi *et al.*, 1997). Une productivité soutenue entraîne un flux important de particules vers le fond, provoquant un enfouissement rapide de la matière organique dans les sédiments et la préservant ainsi de la dégradation aérobie.

L'adsorption aux surfaces minérales, à une concentration constante de 0.5-1 mgC/m² (Mayer, 1994; Hedges et Keil, 1995), contribue également à la préservation de MOP et MOD. L'effet protecteur de surfaces minérales se révèle clairement lorsque de la matière organique stable sur plusieurs centaines d'années dans son environnement est rapidement dégradée par des bactéries aérobies suivant sa désorption (Keil *et al.*, 1994). La raison n'en est pas vraiment connue. Il est possible que des micro-environnements anoxiques microscopiques soient présents à la surface des minéraux. Une telle hypothèse ne saurait cependant pas expliquer la grande différence des vitesses de dégradation puisque, selon Hulthe *et al.* (1998), la dégradation de matière organique dans des vieux sédiments anoxiques n'est que quatre fois plus lente que dans des vieux sédiments oxiques.

Le comportement du COD dans les estuaires est physiquement et chimiquement différent. Sa tendance à précipiter et à être minéralisé est moindre. Burton (1983) présente plusieurs études qui déduisent un mélange conservatif associée à une perte de typiquement 10%. Ce constat résulte de mesures *in situ* dans l'estuaire de l'Amazone (Sholkovitz *et al.*, 1978), l'estuaire du Beaulieu, Angleterre (Moore *et al.*, 1979 dans Burton, 1983), le chenal de Bristol (Mantoura et Mann, 1979 dans Burton, 1983), l'estuaire de Tamar (Morris *et al.*, 1978 dans Burton, 1983), l'estuaire Ems-Dollart (Laane, 1980 et Burton, 1983), le North

Dawes Inlet, Alaska (Loder et Hood, 1972 dans Burton, 1983) et les estuaires Plym et Dart au Devon, Angleterre (Mantoura, 1981 dans Burton, 1983) ainsi que d'expériences de floculation en laboratoire sur de l'eau de l'Amazone et de rivières écossaises et norvégiennes (Sholkovitz, 1976, 1978 dans Burton, 1983; Sholkovitz *et al.*, 1978; Helland *et al.*, 2003).

La relation linéaire entre le taux de salinité et la concentration de COD, qui diminue d'une concentration fluviale de 4 mgC/L à une concentration marine de 0.79 mgC/L, observée dans l'estuaire du Severn (Mantoura et Woodward, 1983) correspondant à un simple effet de dilution. En comparant leurs résultats avec un modèle hydrologique de l'estuaire, Mantoura et Woodward (1983) démontrent que la perte de COD masquée par les fluctuations statistiques ne peut excéder 6.9%. Amon et Meon (2004) ainsi que Dittmar et Kattner (2003) concluent également à un comportement largement conservatif du COD dans les estuaires du Yenisei et de l'OB sur la Mer de Kara et dans l'Océan Arctique utilisant des méthodes d'analyse chimiques et spectroscopiques. En analysant neuf estuaires européens, Abril *et al.* (2002) trouvent une décroissance linéaire des concentrations de COD avec une salinité croissante, seul l'estuaire de la Scheldt exhibant une consommation nette de COD, qu'Abril *et al.* (2002) attribuent à la forte présence de COD d'origine anthropique dans cet estuaire.

La corrélation linéaire négative entre salinité et concentration de phénols ligneux d'origine terrigène sur le plateau sud-est américain offre une preuve supplémentaire d'un mélange conservatif de MOD d'origine terrigène (Moran *et al.*, 1991).

Le fait qu'une partie des acides humiques soit perdue dans l'estuaire (Sholkovitz *et al.*, 1978; Fox, 1983) est peut être dû à une complexation avec le Fe^{3+} (Burton, 1988). En effet, certaines expériences (Sholkovitz, 1976, 1978 dans Burton, 1988) démontrent que 60-80% des substances humiques (Sholkovitz *et al.*, 1978), soit 3-11% du COD, surtout dans la fraction colloïde de 0.45-1 μm sont perdus dans des floculats riches en Fe^{3+} . Cette interprétation ne fait cependant pas l'unanimité, entre autre parce que les cinétiques de précipitation du fer et des acides humiques sont dissimilaires (Fox, 1984). Une des principales raisons de précipitation de COD en eau salée est la neutralisation ou complexion des groupes anioniques avec des cation métalliques, réduisant la solubilité du COD (Wollast, 1983).

5.5.2 Minéralisation de la matière organique: Quelle est la fraction dégradable?

Le potentiel de dégradation et minéralisation de matière organique d'origine fluviale est une question centrale pour déterminer le sort de la matière organique terrigène dans l'océan, mais aussi dans les eaux continentales. La MOD aquatique est généralement partagée en une fraction labile, assimilable par les bactéries et une fraction réfractaire. Cette distinction peut cependant s'avérer peu utile sur des échelles de temps plus longues et lorsque des modes de dégradation autres que bactériens sont considérés.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin de déterminer la fraction labile de matière organique. En biologie, la fraction labile équivaut à la fraction assimilable par des bactéries dans des incubations en laboratoire. En géochimie, le contenu d'acides aminés, sucres et lipides est souvent identifié à la fraction labile. Il est aussi possible de mesurer directement la disparition de matière organique dans environnement donné. Pour les raisons énumérées plus bas reliées à la réactivité des différentes classes de MO par rapport aux différents modes de dégradation, les fractions labiles établies selon ces différentes méthodes ne se recoupent pas nécessairement.

L'analyse statistique d'un grand nombre d'incubations bactériennes démontre que la part de COD labile, selon la définition biologique, est plus élevée dans l'océan ($19 \pm 12 \%$) et les rivières ($19 \pm 16 \%$) que dans des lacs ($14 \pm 8 \%$) (Søndergaard et Middleboe, 1995). Dans ces expériences, le pourcentage de COD labile était corrélé à la concentration de COD. Dans des rivières d'eau noire, le pourcentage de COD labile était un ordre de grandeur plus petit que dans la moyenne des rivières.

La méthode la plus répandue en géochimie est l'analyse de la composition moléculaire de la matière organique. En prenant le contenu en sucres et en acides aminés comme échelon, environ 30% de la matière organique particulaire terrigène seraient labiles (Michaelis, 1986). Selon Ittekkot (1988), 35% du COP de rivières à faibles charges sédimentaires et 15% dans celles à fortes charges sédimentaires sont composés d'acides aminés ou de sucres. En assumant que d'autres composants labiles contribuent autant que les acides aminés et les sucres, Ittekkott (1998) conclut que 0.08 PgC/an de COP labile et 0.15 PgC/an de COP réfractaire entrent dans l'océan. Kempe (1988) trouve des valeurs

concordantes de teneurs en acides aminés et en carbohydrates, respectivement 5-22% et 2-11%. Ici aussi, des fortes variations saisonnières sont observées (Ittekkot *et al.*, 1985; Ittekkot et Arain, 1986).

Selon Meybeck (1993), le COP labile viendrait de la production autochtone ou des sols, tandis que le COP réfractaire serait du COP ancien. Le pourcentage élevé de COP labile du St. Laurent confirme cette affirmation puisque la majorité de la matière organique terrigène se dépose dans les Grands Lacs. Le pourcentage d'acides aminés et de sucres, et donc la fraction labile de la MO, sont inversement proportionnels aux concentrations de matière particulaire en suspension (MPS) (Ittekkot et Laane, 1991) (tableau 5.6). En effet, la MPS inhibe la production autochtone et donc la production de ces composés. Pondéré par le débit mondial correspondant aux tranches de concentrations de MPS, la moyenne mondiale de COP labile est de 17%, correspondant à un transport de 0.04 PgC/an. La fraction de COP labile est généralement plus élevée (env. 40%) dans les cours d'eau des zones climatiques tempérées que dans les cours d'eau tropicaux ou subtropicaux, suggèrent un lien entre dégradation et température (Ittekkot et Laane, 1991). Les rapports C/N moins élevés de MO de cours d'eau chauds confirment que la dégradation de matière organique s'y effectue plus rapidement (Ittekkot et Laane, 1991).

Michaelis *et al.* (1986) on déterminé, à l'aide d'une analyse des gradients de concentration en fonction de l'augmentation de la salinité, que la diminution de COD et de carbohydrates dans des estuaires de la Mer du Nord dépasse l'effet de dilution, ce qu'ils attribuent à la minéralisation d'une partie du COD. Certains sucres, notamment le glucose et le galactose sont minéralisés particulièrement rapidement en passant de l'eau douce à une eau à 4 ‰ de salinité (Michaelis, 1986). Wollast (1983) estime que 40% du COD d'origine terrigène sont respirés dans l'estuaire du Scheld dans la Mer du Nord. Ces résultats ne signifient cependant pas que la MOD d'origine terrigène est minéralisée de manière mesurable dans les estuaires puisque les eaux de fleuves alimentant la Mer du Nord sont eutrophes et que les concentrations de MO d'origine autochtone ou anthropique y est particulièrement élevée.

En comparant les fractions labiles déterminées par des incubations bactériennes et celles déterminées par la composition chimique, il faut être conscient du fait que les acides

aminés et sucres ne sont pas les seuls composés dégradables. Les substances humiques sont également utilisées par des assemblages bactériens, mais avec des constantes de réaction moindres que les sucres ou les acides aminés (Leff et Meyer, 1991). L'utilisation bactérienne de substances humiques isolées d'un lac et d'un marais d'eau noire en Caroline était de 2.3 à 5.7 fois inférieure à celle des substances non-humiques (Moran et Hodson, 1990). Au lieu de deux fractions labile et réfractaire, il existe donc plutôt un continuum de temps de dégradation relié à la composition de la MO.

Outre la dégradation bactérienne, la photodégradation contribue à la minéralisation et dissociation la matière organique. La photodégradation s'opère aussi bien dans les eaux continentales (Bertilsson et Tranvik, 2000) et dans l'océan (Kieber *et al.*, 1989; Andrews *et al.*, 2000). Elle est capable de minéraliser du COD considéré récalcitrant ou de le dissocier et le rendre disponible à la dégradation bactérienne. Dans une expérience de dégradation, différents types de MO terrigène, 7% à 46% de la MO étaient minéralisés par dégradation photochimique et 27% par dégradation bactérienne (Obenosterer et Benner, 2004). En revanche, de la MO d'origine planctonique était dégradable à 74% par l'action bactérienne, mais résistante à la photodégradation. Les méthodes d'évaluation de la fraction labile de la MO basées sur la disponibilité bactérienne, peuvent donc être une mauvaise représentation du véritable potentiel de dégradation de MO âgée et humique, telle que retrouvée dans l'océan ainsi que dans la MOD d'eaux continentales. La cinétique de photodégradation de premier ordre observée sur la MO colorée (Moran *et al.*, 2000) semble démontrer qu'en présence de chromophores, il n'existe pas de fractions spécifiquement labile ou réfractaire. Sur l'ensemble de la MOD colorée et non-colorée, des changements qualitatifs et la présence d'une fraction photorésistante étaient observés. Ces changements qualitatifs étaient opposés à ceux apportés par la dégradation bactérienne (Moran *et al.*, 2000). La photodégradation est active autant dans les tropiques que dans l'océan Arctique, dans ce dernier surtout lors de périodes d'amincissement de la couche d'ozone, comme l'indique la mesure de radicaux d'hydroxyles produits par photodégradation de MOD (Quian *et al.*, 2001). Miller *et al.* (2002) estiment que la photodissociation dans les zones côtières des océans forme 206×10^{12} g de COD biodégradable. Au niveau global, le potentiel de photodégradation dérivé des rendements quantiques mesurés dépasse les apports côtiers de MO (Andrews *et al.*, 2000).

Parmi d'autres produits, le pyruvate ainsi générée dans la Mer des Sargasses équivaut à 1% de la production primaire (Kieber *et al.*, 1989).

La dégradation de MOD peut être ralentie par complexation à des particules minérales. Dans les sols, 1 à 30% de la MOD des horizons de surface et jusqu'à 80% de la MOD des horizons profonds possède un âge ^{14}C élevé, résultant de leur association aux argiles ou aux oxydes de fer (Eusterhues, 2003). La fraction hydrophobe de la MOD de sols, riches en acides fulviques et humiques, a une affinité plus prononcée pour les oxydes de fer que la fraction hydrophile contenant plus d'alkyles dérivés de carbohydrates (Kaiser, 2003). L'adsorption de MOD humique aux oxydes de fer et d'aluminium étant difficilement réversible, la préservation de cette MOD se poursuit donc dans les cours d'eau et jusqu'aux sédiments marins (Kaiser et Guggenberger, 2000).

5.6 Matière organique terrigène dans les océans

5.6.1 Biomarqueurs : Molécules organiques terrigènes dans le COD océanique

Michaelis *et al.* (1986) sont d'avis que la majorité du COD océanique provient de l'apport fluvial. Le défi de valider cette affirmation directement reste entier puisque la nature du COD océanique est encore largement inconnue, surtout en ce qui concerne la fraction de faible poids moléculaire, largement réfractaire, qui fournit 65-75% du COD de surface et jusqu'à 80% en profondeur (Amon et Benner, 1994). La MO de poids moléculaire plus élevé est rapidement consommée par les bactéries en surface et consiste en grande partie de polysaccharides. En eaux profondes par contre, la MO de poids moléculaire élevé est composée d'alcanes et d'aromates (Amon et Benner, 1994). À l'aide de *gel permeation chromatography*, Dittmar et Kattner (2003) ont pu déterminer que ~40% de la MOD des régions profondes de l'Océan Arctique est composé de petites (<300 g/mol) molécules aliphatiques neutres avec des groupes fonctionnels hydrophobes, impossibles à isoler par ultrafiltration ou par des résines XAD et non identifiable par spectroscopie UV.

Les analyses de phénols ligneux, traceurs des polysaccharides de plantes vasculaires, semblent indiquer que la contribution de matière organique d'origine terrigène est bien moins importante qu'affirme Michaelis *et al.* (1986). Ces phénols sont les monomères composant les polymères de propylphénols formant la lignine et sont libérés en laboratoire durant

l'oxydation douce au CuO. Certains de ces phénols, en particulier la vanilline (V) et la syringile (S) sont spécifiques aux plantes angiospermes et gymnospermes terrestres et ne sont pas produits par les plantes non vasculaires, donc les algues, champignons et autres plantes marines (Hedges et Parker, 1976). En calibrant la teneur de masse de V et S avec des mesures de $\delta^{13}\text{C}$, il est possible de déterminer le pourcentage de matière organique d'origine terrigène. Les concentrations de phénols ligneux mesurées par Meyers-Schulte et Hedges (1986) à deux stations du Pacifique oriental à l'ouest des Îles Galapagos à 5 m et 150 m de profondeur, varient entre 0.11 et 0.16 mg par 100 mg de matière humique. En comparaison, leur concentration est de 2.5-3.4 mg/100 mg dans des lacs et de 0.9-2.1 mg/100 mg dans l'Amazone. En acceptant que les valeurs de l'Amazone soient représentatives des apports fluviaux, environ 10% des substances humiques océaniques proviendraient de sources terrigènes (Meyers-Schulte et Hedges, 1986). Comme ces substances humiques représentent 5-15% du COD océanique, la part de matière organique terrigène, d'après cette méthode, se situerait entre 10%, si la matière humique était représentative du COD en son entier et 1%, si seulement les substances humiques contenaient du carbone terrigène (Meyers-Schulte et Hedges, 1986). Cette méthode comporte des sources d'erreurs notées par Hedges et Parker (1976). La composition des substances humiques océaniques et fluviales tels que déterminées par chromatographie en phase gazeuse sont comparables, mais plusieurs pics chromatographiques ne peuvent pas être assignés (Meyers-Schulte et Hedges, 1986). Le rapport d'acides à aldéhydes phénoliques indique que les substances humiques marines sont fortement dégradées, ressemblant en cela aux substances humiques amazoniennes (Meyers-Schulte et Hedges, 1986). Le degré de dégradation observée dans l'Amazone indique une provenance de MO des strates de sol de grand âge. Cependant, le temps de séjour dans les sols du CO exporté par l'Amazone, évalué à l'aide du ^{14}C des essais nucléaires (Hedges *et al.*, 1986), se situe entre 90 et 600 ans au maximum, ce qui reste largement inférieur à l'âge du COD océanique déterminé par la signature $\delta^{14}\text{C}$ (Williams et Druffel, 1987) et qui est de 1300 ans dans les eaux de surface, plus de 6 000 ans en profondeur dans le Pacifique Nord et 3400 années en moyenne. Cet âge élevé du COD océanique soulève la question s'il existe des produits de dégradation inconnus de MO terrigène, ce qui pourrait expliquer la différence d'âge entre le CO de l'Amazone et celui de l'océan. Ceci implique que le pourcentage

terrigné du COD océanique avancé par Meyers-Schulte et Hedges (1986) pourrait être sous-estimé.

La concentration de substances humiques et la part de matière ligneuse sont plus élevées à proximité des côtes (Moran *et al.*, 1991; Moran et Hodson, 1994). Sur le plateau continental sud-ouest américain, les concentrations en substances humiques diminuent de 0.45 mg/L (>22% du COD total) près de la côte à environ 0.1 mg/L (5-10% du COD total) au-dessus de la limite extérieure du plateau continental (Moran et Hodson, 1994). L'analyse des phénols ligneux suggère qu'environ 30% du COD côtier et seulement 2-7% du COD au-dessus du plateau continental seraient d'origine terrigné (Moran *et al.*, 1991; Moran et Hodson, 1994). Les concentrations de MO d'origine terrigné déterminée par biomarqueurs de lignine peuvent différer entre les masses d'eau d'un océan et peuvent, comme dans le cas des eaux intermédiaires du Pacifique Nord, être reliées à des apports fluviaux plus importants, dans ce cas via la Mer d'Okhotsk (Hernes et Benner, 2002).

La répartition du COD terrigné, telle que déterminée par les phénols ligneux, n'est pas uniforme à travers les océans (Opsahl et Benner, 1997). Dans le Pacifique, seulement 0.7% du COD est d'origine terrigné alors que ce pourcentage s'élève à 2.4% dans l'Atlantique (Opsahl et Benner, 1997). L'écart reflète un débit fluvial 3.6 fois plus important par rapport au volume dans l'Atlantique par rapport au Pacifique (Opsahl et Benner, 1997). Ce résultat implique que le temps de séjour du carbone terrigné doit être inférieur au temps de mélange océanique, sans quoi les différences de concentrations s'estomperaient. D'après les concentrations océaniques et fluviales mesurées, Opsahl et Benner (1997) déduisent des temps de séjour du carbone organique de 29-132 ans dans le Pacifique et 21-93 ans dans l'Atlantique, ce qui est nettement inférieurs à l'âge moyen du COD océanique. Le temps de séjour du COD terrigné du Pacifique profond, parmi les plus vieilles eaux océaniques, est d'au moins 150 ans plus élevé que celui d'eaux plus jeunes (Opsahl et Benner, 1997). Ceci peut s'expliquer si l'on suppose qu'une partie du COD terrigné est recyclée assez rapidement tandis qu'une fraction résiduelle reste réfractaire sur plusieurs centaines d'années, assez longtemps pour se retrouver à la "fin" de la boucle de convoyage. Le ralentissement prononcé de la dégradation dans les eaux profondes pourrait également indiquer que la photolyse est en effet un mécanisme important de dégradation de matière organique

réfractaire. Dû à ses apports de MO fluviale plus importantes, les concentrations de MO terrigène dans l'Océan Arctique sont plus importantes que celles des autres mers. Les concentrations de biomarqueurs de la lignine sont un ordre de grandeur plus élevées dans la matière organique ultrafiltrée (>1 kDa) de l'eau de surface de l'Océan Arctique que dans l'Océan Pacifique, permettant d'estimer une contribution terrigène à cette MO de 5-33%, comparé à 0.7-2.4% dans les océans Pacifique ou Atlantique (Opsahl et Amon, 1999). Dans les eaux profondes de l'Océan Arctique, les concentrations de biomarqueurs de la lignine ne sont que le quart de celles des eaux de surface, laissant supposer un faible transfert de MO terrigène vers l'eau profonde de l'Atlantique Nord. Par contre, 12-41% des apports de MOD terrigène vers l'Océan Arctique, équivalents à $2.9-10.3 \times 10^{12}$ gC/an, seraient exportées vers les eaux de surface de l'Atlantique Nord (Opsahl et Amon, 1999).

Quelques réserves doivent être émises sur l'exactitude de la contribution terrigène et des temps de séjour calculés à l'aide de la méthode des biomarqueurs. En plus des difficultés dans l'interprétation des concentrations de biomarqueurs terrigènes, le mode d'échantillonnage peut prêter à des biais puisque seule la fraction du COD à haut poids moléculaire est isolée à l'aide de l'ultrafiltration, le plus petit filtre étant 1 kDa. Or, cette fraction de taille ne représente que 14-31% du DOM marin.

5.6.2 Matière organique terrigène dans les sédiments: le puits final

L'étude des isotopes stables du carbone dans les sédiments semble démontrer que la plus grande partie de la sédimentation de carbone organique terrigène s'effectue dans les estuaires et zones côtières tandis que sa contribution aux sédiments pélagiques est minime (Schlesinger et Mellack, 1981). L'utilisation de la signature $\delta^{13}\text{C}$ est cependant problématique puisqu'elle repose sur la différence entre un $\delta^{13}\text{C}$ de matière organique marine de -19 à -21‰ et un $\delta^{13}\text{C}$ de matière organique terrigène de -26 ‰, correspondant aux plantes vasculaires en C_3 . Cette dernière valeur est cependant discutable puisque des $\delta^{13}\text{C}$ de -14‰ à -22‰ ont été mesurés dans des sols de prairie et de -19‰ à -24‰ dans des sédiments du Mississippi (Goffi *et al.*, 1998). Cette marge d'erreur est due à l'"oubli" des plantes en C_4 (Goffi *et al.*, 1998).

L'étude des phénols d'origine ligneuse dans les sédiments du golfe du Mexique (Hedges et Parker, 1976) semble cependant confirmer les résultats de l'analyse isotopique.

Près de l'embouchure, dans la zone d'eau fraîche précèdent les eaux saumâtres, la matière organique des sédiments est presque entièrement d'origine terrigène (Hedges et Parker, 1976). Le pourcentage de matière terrigène décroît exponentiellement par la suite pour atteindre moins de 10% à la limite du plateau continental (Hedges et Parker, 1976).

À l'aide de ces données, il est possible de déduire la part de COP minéralisé dans un estuaire. La quantité de carbone organique enfouie dans les sédiments estuariens a été estimée à $5 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$ et les apports de COP continental à $3 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$ (Wollast, 1983). Si le COP enfoui dans les sédiments est à moitié d'origine terrigène (Hedges et Parker, 1976), ceci représenterait $2.5 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$, soit 83% des apports continentaux de COP. Si aucun COP ne s'échappe de l'estuaire, 17% du COP terrigène a donc dû être minéralisé dans les sédiments. Ce résultat n'est qu'indicatif puisque des données de différentes zones climatiques et situations géographiques ont été utilisées.

Keil *et al.* (1998) ont analysé des sédiments de la côte de Washington. Les débris organiques sont composés de restes de plantes vasculaires tandis que la matière organique associée aux minéraux argileux et silteux et au sable est fortement altérée diagénétiquement, indiqué par la présence d'acides aminés non protéineux et par un rapport élevé d'acides à aldéhydes phénolique ligneux (Keil *et al.*, 1998). L'adsorption de matière organique aux surfaces minérales se fait probablement par un film monomoléculaire. La relation entre la surface minérale et le carbone organique de 0.76 mg COT/m^2 dans la baie de Washington (Keil *et al.*, 1998) est en effet linéaire. L'augmentation des rapports C/N avec la taille des particules indique que les acides aminés s'associent préférentiellement aux particules grossières de la fraction argileuse (Keil *et al.*, 1998), ce qui est confirmé par les observations de Aufdekampe *et al.* (2001). Les sucres et la lignine ne discriminent pas vis à vis de la taille des sédiments, mais affichent des préférences pour certains minéraux (Keil *et al.*, 1998).

Le dépôt de matière organique terrigène n'est pas limité aux zones côtières. (Goñi *et al.*, 1998; Prahel *et al.*, 1994). Prahel *et al.* (1994) démontrent que l'approche des biomarqueurs de Hedges et Parker (1976) peut mener à une sous-estimation du contenu terrigène de sédiments pélagiques si un seul traceur est utilisé. En combinant le rapport C/N, le $\delta^{13}\text{C}$, et l'analyse des produits d'oxydation au CuO de la lignine, la cutine et des n-alcanes provenant des cires de plantes supérieures, sur le plateau continental de Washington, Prahel *et al.* (1994)

arrivent à la conclusion que, bien que la teneur en matière terrigène décroisse exponentiellement avec la distance de l'estuaire, donc à profondeur croissante (figure 5.6), la matière organique fluviale contribue toujours significativement aux sédiments de la pente continentale (30%) et même de la plaine abyssale (<15%). Sur le plateau continental, la proportion de matière organique fluviale est un peu plus élevée (60%) que selon Hedges et Parker (1976) (<50%). Cela peut indiquer soit un biais méthodique lié à l'utilisation de n-alcanes au lieu de phénols ligneux soit une différence régionale entre le plateau de Washington et celui du Mexique. Les sédiments de la plaine abyssale et du talus continental sont plus dégradés que ceux du plateau continental (Prah *et al.*, 1994).

Le désaccord entre les estimés basés sur la lignine, indiquant que moins de 10% des sédiments au-delà du plateau intérieur sont d'origine terrigène (Hedges et Parker, 1976) et ceux basés sur les n-alcanes et la cutine indiquant un pourcentage beaucoup plus élevé (Prah *et al.*, 1994) provient vraisemblablement du différent comportement physique de ces substances. La matière organique associée aux silts et sables grossiers, qui sédimentent sur le plateau, est plus riche en lignine que celle associée aux silts et argiles fines, qui sédimentent sur le talus (Gofñ *et al.*, 1998). Celle-ci est par contre plus riche en n-alcanes et en cutine (Gofñ *et al.*, 1998). L'analyse des n-alcanes et de la cutine surestime donc l'importance de l'apport terrigène tandis que l'analyse des phénols ligneux le sous-estime (Gofñ *et al.*, 1998).

La quantité totale de carbone terrigène enfoui dans les sédiments néritiques peut être estimée à 0.130 PgC/an à partir du flux annuel de matière particulaire en suspension (18 PgC/an dont moins de 0.7 PgC/an sont déposés dans les zones pélagiques d'après le taux de sédimentation de ces zones) et de la teneur en carbone des sédiments deltaïques, entre 0.7% et 1% avec une moyenne de 0.75% pour neuf rivières représentant 25% du flux de sédiments suspendus mondiaux (Berner, 1982). Cette quantité constitue une grande part des 0.157 ± 50 PgC/an d'enfouissement total océanique de carbone organique (Berner, 1982). En acceptant un transport de COP de 0.17 PgC/an (Ludwig et Probst, 1996), cela implique qu'environ 76% sont enfouis, ce qui est proche du taux d'enfouissement d'environ 83% déduit plus haut grâce aux données de Wollast (1983) et Hedges et Parker (1976).

Les études sur les biomarqueurs de plantes vasculaires sont principalement limitées aux zones côtières. Les rares études en milieu pélagiques concluent que la matière organique

dans les sédiments de l'océan ouvert provient du transport atmosphérique. C'est ce qui ressort de l'analyse de la distribution longitudinale d'alcane, alcools et acides gras dans l'océan Pacifique (Ohkouchi *et al.*, 1997). La connaissance actuelle de la circulation atmosphérique permet de rendre compte de cette distribution (Ohkouchi *et al.*, 1997). Jusqu'à 20% de la matière organique dans des zones pélagiques éloignées telles que le Pacifique équatorial pourrait provenir de d'apports éoliens (Villanueva *et al.*, 1997).

L'âge $\delta^{14}\text{C}$ élevé des sédiments marins, allant de 2500 à 6700 ans, reste sans explication concluante (Goñi *et al.*, 1998) mais pourrait indiquer une forte contribution terrigène puisque l'âge de déchets marins ne devrait pas, d'après leur vitesse de sédimentation, dépasser 400 ans alors que les fractions les plus réfractaires du carbone terrigène peuvent atteindre des âges de plusieurs millénaires (Goñi *et al.*, 1998). Il serait pertinent dans ce contexte d'étudier la contribution du COD océanique, très âgé et de provenance incertaine, à la biochimie de surface, entre autre grâce à la photolyse, et sa contribution résultante aux sédiments marins. L'incorporation de matière organique ancienne, possiblement issue du COD océanique, dans les sédiments des plaines abyssales a été avancée comme une des explications possibles pour la diminution de l'âge $\delta^{14}\text{C}$ dans l'ordre plancton - flocc - sédiments dans un site du Pacifique Nord-Ouest à 4100 m de profondeur (Wang *et al.*, 1998). L'âge $\delta^{14}\text{C}$ élevé est donc un indicateur équivoque de la contribution de matière terrigène aux sédiments, surtout que l'âge $\delta^{14}\text{C}$ d'une grande partie de la matière terrigène exportée vers l'océan, notamment des acides fulviques (Holmén, 1992), n'est que d'une ou de quelques centaines d'années (Hedges *et al.*, 1986) et n'expliquerait pas des âges $\delta^{14}\text{C}$ de plusieurs millénaires.

L'analyse des biomarqueurs (alkénones et n-alcane) dans les sédiments océaniques pélagiques révèle une cyclicité du taux de sédimentation et du rapport COT terrigène/COT maritime sur des échelles géologiques (Villanueva *et al.*, 1997). La part du COT dans les sédiments augmente de 0.05-0.15% durant les périodes interglaciales à 0.1-0.45% durant les glaciations (Villanueva *et al.*, 1997). En l'absence d'indications d'un changement abrupt de productivité océanique durant les glaciations, cette augmentation est imputée à un flux plus élevé de matière organique terrigène (Villanueva *et al.*, 1997). La prépondérance du COT dans l'hémisphère nord et l'association aux événements d'Heinrich suggèrent qu'il s'agit de

débris entraînés par les glaciers (Villanueva *et al.*, 1997) plutôt que d'apports éoliens. Le COT marin suit un cycle de 23 000 ans distinct des cycles de glaciations. Ceci rappelle que la description du cycle du carbone global n'est qu'une image instantanée et ne représente pas nécessairement son fonctionnement à long terme.

5.7 Influence des activités anthropiques

5.7.1 Rejets anthropiques, changement d'affectation des terres et eutrophisation

Les concentrations de COD dans les rivières fortement polluées tel que le Rhin ou le Danube peuvent atteindre plus de 20 mgC/L comparé à 5 mgC/L pour des rivières non perturbées sous ces latitudes (Meybeck, 1982). Le COD de certaines rivières de montagne en Suisse, 2.5 mg/L, proviendrait de moitié d'activités anthropiques (Meybeck, 1982). Comme indiqué dans la deuxième partie, la production autochtone de COP, évaluée par exemple à l'aide du rapport COP/chlorophylle total (Meybeck, 1993), est souvent plus élevée dans des rivières à influence anthropique que dans des rivières non perturbées. L'augmentation des concentrations de COP est un résultat de l'eutrophisation provoquée par les apports anthropiques de phosphates et de nitrates. L'augmentation des concentrations de COD est due aux apports urbains et aux activités agricoles. L'utilisation intensive des sols à des fins agricoles ainsi que le défrichement peuvent entraîner des pertes de carbone par érosion atteignant jusqu'à $100 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$ (Schlesinger et Mellack, 1981). Cependant, dans un nombre de rivières, entre autres aux États-Unis, une telle augmentation de COD ou de COP n'a pas été observée alors que l'augmentation des taux d'azote et de phosphore, 10 à 30 fois et 10 à 100 fois respectivement, est générale dans les pays industrialisés (Meybeck, 1982). Ceci démontre la capacité d'autopurification de rivières faiblement ou moyennement polluées, plus évidente dans des régions à faible densité de population (Meybeck, 1993). Fisher *et al.* (2003) peuvent identifier deux épisodes de déboisement dans un lac du Yorkshire, Angleterre, par des changements de caractéristiques sédimentaires : le remplacement de pollen de chêne et d'orme par du pollen d'herbes et céréales, une diminution du contenu spécifique de carbone organique des sédiments en même temps qu'une augmentation des apports sédimentaires de COT, un changement de la longueur moyenne des n-alkanes ainsi qu'une augmentation des concentrations de biomarqueurs

terrigenes accompagné d'une augmentation du rapport C/V d'environ 0.4 à >1, caractéristique de tissus non-boisés.

La présence d'une plus grande quantité de matière organique labile ainsi que de concentrations d'éléments nutritifs élevées dans des lacs et cours d'eau influencés par l'activité anthropique mène à une production primaire et secondaire plus élevée. Ceci cause des anoxies saisonnières ou même généralisées et une augmentation du taux de respiration total, menant à des concentrations CO₂ plus élevées. Le pCO₂ dans le Rhin a dramatiquement augmenté dans les années 60-80 mais commence à diminuer en vertu de l'épuration plus intensive des eaux (Kempe, 1988). Le pCO₂ dans l'estuaire de l'Elbe, également eutrophe, atteint 4000 ppmv (Kempe, 1988). Cependant, malgré la minéralisation accentuée, les concentrations de COT dans les cours d'eau pollués augmentent.

5.7.2 Altération anthropique des cours d'eau

Les barrages retiennent une partie des matières solides en suspension exercent ainsi une influence sur le transport de COP. Depuis la construction du barrage d'Assouan, les apports en COP dans le Nil ont diminué drastiquement puisque les apports provenant de l'amont sont interceptés dans le lac Nasser et que les apports de COP par le lessivage des plaines alluviales sont minimes, les inondations saisonnières ayant pratiquement cessé (Kempe, 1988). Le COP provient maintenant principalement de la production autochtone du lac Nasser. En général, les fractions de COP labile sont inférieures dans des rivières endiguées, comme le Nil, le Niger, l'Orange ou l'Indus (Ittekkot, 1988). Un autre effet possible de barrages est la minéralisation accrue de COT en CO₂ ou CH₄. Dans le complexe RB, des études de biomarqueurs indiquent que 55% à 68% de la MOD terrigène entrante pourraient être minéralisée (article 3). La principale raison de cette minéralisation supérieure à celle de lacs naturels est l'augmentation du temps de séjour de l'eau consécutive à l'endiguement. Il existe cependant aussi des indices (chapitre 3; Soumis *et al.*, 2005) suggérant une plus grande capacité de dégradation de MO, notamment par photolyse, dans des réservoir que dans des lacs naturels.

5.7.3 Changements climatiques

L'augmentation des températures à la surface de la planète peut mener à une augmentation de la perte de carbone par les sols forestiers et ainsi une augmentation des flux de matière organique vers l'océan. Dans deux de trois cours d'eau en Angleterre, suivis continuellement depuis 1962, les concentrations de DOM ont augmenté durant la période d'observation, dans un cas d'un facteur deux (Worrall *et al.*, 2003). Ces augmentations sont corrélées aux températures estivales moyennes (Worrall *et al.*, 2003). La fonte des pergélisols de Sibérie ou d'Amérique du Nord ainsi que l'érosion côtière observée dans toute la région circum-arctique mènera vraisemblablement également à une augmentation des flux de MO de sol vers l'océan, comme semble l'indiquer le transport important de DOM d'âge très élevé vers l'estuaire de l'Ob (Guo *et al.*, 2004). Le changement de lessivage de matière organique des zones arctiques, qui comportent le tiers de la MO de sols au monde (Mack *et al.*, 2004), s'effectue autant au niveau qualitatif que quantitatif. En effet, la quantité de MO exportée des sols dépend de sa concentration dans les sols et la végétation. La qualité de la MOD, quant à elle, est contrôlée par la profondeur de l'horizon de surface. Le caractère humique et récalcitrant de la MO augmente avec la profondeur de sol, entre autre à cause de l'association croissante avec des particules minérales (Kawahigashi *et al.*, 2004). Un déplacement septentrional des zones de pergélisol discontinu pourrait mener à un relargage préférentiel de ce type de matière organique. Le réchauffement pourrait aussi causer une augmentation des pertes par lessivage de carbone organique des tourbières des régions arctiques, qui totalisent à elles seules 20% de la MO des sols au monde (Freeman *et al.*, 2001; Tranvik et Jansson, 2002). Les effets du réchauffement climatique sur ces écosystèmes sont difficiles à prévoir. Une des conséquences de l'augmentation des températures moyennes est une plus grande disponibilité d'azote. Une expérience de fertilisation contrôlée en Alaska (Mack *et al.*, 2004) a résulté en une augmentation de 100% du carbone dans la végétation, mais aussi en une perte dans les sols, résultant en une perte nette de carbone de 2000 gC/m² sur 20 ans. Les auteurs attribuent 17% de cette perte à la décomposition des racines, le reste pouvant être expliqué par une décomposition de MO ancienne de sol, menant à sa minéralisation ou à des pertes par lixiviation (Mack *et al.*, 2004).

5.8 Conclusion

Le transport fluvial de matière organique terrigène représente un flux de carbone non négligeable, quand ce cycle est considéré à des échelles de temps allant de l'année au millénaire. Le devenir du carbone organique dissous dans l'océan reste encore largement inconnu. Seule une petite fraction de la MOD d'origine terrigène peut être positivement identifiée, notamment à l'aide de biomarqueurs. Une présence importante de MOD dans le pool de MOD océanique ne peut néanmoins pas être exclue, étant donné que la constitution et l'origine de la majorité de cette MOD océanique restent largement inconnues. Les substances humiques océaniques, d'un âge de plusieurs millénaires, peuvent provenir de sources autochtones ou allochtones et pourraient donc contenir une quantité importante de matière organique d'origine terrigène non identifiée. Le paradoxe entre les faibles concentrations de MOD terrigène dans l'océan et le caractère réfractaire de cette matière organique peut aussi être résolu par la photodissociation, qui représente un mode de dégradation important surtout pour les substances humiques colorées insensibles à la dégradation bactérienne.

Les estimés les plus récents suggèrent que les apports de CO terrigène à l'océan sont plus importants que l'enfouissement de CO terrigène dans les sédiments et que la respiration océanique est plus importante que la production primaire océanique. Ces observations sont en apparente contradiction avec le rôle de puits de carbone assigné à l'océan à l'aide de la "pompe biologique". La dissolution de carbone inorganique, dans les océans de surface en réponse à des concentrations de CO_2 atmosphériques plus élevées (pompe thermodynamique) ou comme conséquence de la respiration dans les eaux profondes, complexifie le cycle du carbone. De même que la quantité de CID dans l'océan, celle de COD peut varier sur des échelles de temps du millénaire, en réaction à des changements d'apports terrigènes ou de production océanique, comme ceux occasionnés par les cycles de glaciation. La prépondérance des apports de CO continentale sur l'enfouissement de CO dans les sédiments marins peut donc résulter en une augmentation de la quantité de COD océanique, plutôt que dans une hétérotrophie de l'océan. Le COD océanique pourrait donc, à l'instar du CID océanique, jouer un rôle tampon dans les augmentations ou diminutions de CO_2 atmosphérique, par le biais de changements concurrents de productivité océanique et d'export de MO terrigène continentale.

L'influence anthropique sur l'export de MO terrigène vers l'océan se fait sentir directement et indirectement à plusieurs niveaux. Les rejets organiques anthropiques apportent une quantité importante de MO labile aux eaux de surface, dont la majeure partie est vraisemblablement minéralisée dans les eaux continentales et les estuaires. La création de réservoirs à l'échelle globale augmente le temps de séjour de l'eau sur le continent et en conséquence la minéralisation de la MO aquatique, réduisant d'autant les apports de MO terrigène à l'océan. Les changements d'affectation des terres au cours des siècles changent la quantité et la composition de MO drainée des bassins versants. Les changements climatiques semblent mener à une augmentation de flux de COD de sols forestiers et de pergélisols, provoquant un flux accru de MO âgée des horizons profonds de sols. Plus indirectement, l'augmentation d'apports d'éléments nutritifs, l'augmentation des températures de surface océaniques et les autres changements actuels altèrent le fonctionnement des écosystèmes marins et peuvent avoir une influence sur l'utilisation de la MO terrigène dans les océans.

Le transport de carbone organique terrigène par les fleuves vers l'océan représente donc une composante importante du cycle global du carbone. Pour les environnements continentaux, il représente une perte de carbone, réduisant ainsi la production nette de ces écosystèmes. Pour l'océan, il représente un apport de matière organique qui peut soutenir une partie de la respiration océanique et de son activité bactérienne. Pour l'atmosphère, la minéralisation partielle de cette matière organique lessivée représente un flux entrant de CO₂ venant des eaux continentales et probablement également océaniques. Il existe un important nombre de mesures pour les flux de CO₂ des eaux continentales, surtout pour certaines régions boréales et tropicales. En revanche, la signification de ce flux dans l'océan ne peut encore être établie à cause des importantes lacunes dans la connaissance du comportement de la matière organique dans les océans.

5.9 Références

- Abril G., M. Nogueira, H. Etcheber, G. Cabeçadas, E. Lemaire et M. J. Brogueira. 2002. «Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries». *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **54**, 241-262.
- Algesten, G., S. Sobek, A.-K. Bergström, A. Ågren, L. J. Tranvik et M. Jansson. 2004. «Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone». *Global Change Biology* **10**, 141-147.

- Amon, R. M. W. et R. Benner. 1994. «Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean». *Nature* **369**, 549-552.
- Amon R. M. W. et B. Meon. 2004. «The biogeochemistry of dissolved organic matter and nutrients in two large Arctic estuaries and potential implications for our understanding of the Arctic Ocean system». *Marine Chemistry* **92**, 311-330.
- Andrews, S. S., S. Caron et O. C. Zafiriou. 2000. «Photochemical oxygen consumption in marine waters: A major sink for colored dissolved organic matter?». *Limnol. Oceanogr.* **45**, 267-277.
- Aufdenkampe, A. K., J. I. Hedges, A. V. Krusche, C. Llerena et J. E. Richey. 2001. «Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto sediments within the Amazon Basin». *Limnol. Oceanogr.* **46**, 1921-1935.
- Baldock, J. A. et J. O. Skjemstad. 2000. «Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack». *Org. Geochem.* **31**, 697-710.
- Bergamaschi, B. A., E. Tsamakis, R. G. Keil, T. I. Eglinton, D. B. Montluçon et J. I. Hedges. 1997. «The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1247-1260.
- Berner, R. A. 1982. «Burial rate of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance». *Am. J. Sci.* **282**, 451-473.
- Bertilsson, S. et L. J. Tranvik. 2000. «Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes». *Limnol. Oceanogr.* **45**, 753-762.
- Blair, N. E., E. L. Leithold, S. T. Ford, K. A. Peeler, J. C. Holmes et D. W. Perkey. 2003. «The persistence of memory: the fate of ancient sedimentary organic carbon in a modern sedimentary system». *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 63-73.
- Burton, J. D. 1983. «A comment on the behaviour of dissolved organic carbon during estuarine mixing». In *The major biogeochemical cycles and their interaction*, B. Bolin et R. B. Cock, éditeurs. Chichester: John Wiley and Sons.
- Burton, J. D. 1988. «Riverborne materials and the continent - ocean interface». In *Physical and chemical weathering in geochemical cycles*, A. Lerman et M. Meybeck, éditeurs, p. 299-321. Kluwer Academic Publishers.
- Cole, J. J., N. F. Caraco, G. W. Kling et T. K. Kratz. 1994. «Carbon dioxide supersaturation in the surface of lakes». *Science* **265**, 1568-1570.
- Degens, E. T., S. Kempe et J. E. Richey. 1991. «Summary: biogeochemistry of major world rivers». In *Biogeochemistry of major world rivers*, E. T. Degens, S. Kempe et J. E. Richey, éditeurs, p. 323-347. Chichester: John Wright and sons.
- Del Giorgio, P. A. et C. M. Duarte. 2002. «Respiration in the open ocean». *Nature* **420**, 379-384.
- Depetris, P. J. et J. E. Paolini. 1991. «Biogeochemical aspects of South American rivers: the Paraná and the Orinoco». In *Biogeochemistry of major world rivers*, E. T. Degens, S. Kempe et J. E. Richey, éditeurs, p. 105-125. Chichester: John Wiley and Sons.

- Dittmar, T. et G. Kattner. 2003. «Recalcitrant dissolved organic matter in the ocean: major contribution of small amphiphilics». *Marine Chemistry* **82**, 115-123.
- Duchemin, É., M. Lucotte, V. St-Louis et R. Canuel. 2002. «Hydroelectric reservoirs as an anthropogenic source of greenhouse gases». *World Resource Review* **14**, 334-353.
- Eusterhues, K., C. Rumpel, M. Kleber et I. Kögel-Knabner. 2003. «Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation». *Organic Geochemistry* **34**, 1591-1600.
- Fisher, E. F. Oldfield, R. Wake, J. Boyle, P. Appleby et G. A. Wolff. 2003. «Molecular marker records of land use change». *Org. Geochem.* **34**, 105-119.
- Fox, L. E. 1983. «The removal of dissolved humic acids during estuarine mixing». *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **16**, 431-440.
- Freeman, C., C. D. Evans, D. T. Monteith, B. Reynolds et N. Fenner. 2001. «Export of organic carbon from peat soils». *Nature* **412**, 785.
- Garrels, R. M. et F. T. Mackenzie. 1971. «*Evolution of sedimentary rocks*». New-York: W. W. Norton, 397 p.
- Gofii, M. A., K. C. Ruttenberg et T. I. Eglinton. 1998. «A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in the surface sediments from the Gulf of Mexico». *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3055-3075.
- Guo, L., I. Semiletov, Ö. Gustafsson, J. Ingri, P. Andersson, O. Dudarev et D. White. 2004. «Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: Implications for terrestrial organic carbon export». *Global Biogeochem. Cycles* **18**, doi:10.1029/2003GB002087.
- Hansell, D. A., N. R. Bates, K. Gundersen. 1995. «Mineralization of dissolved organic carbon in the Sargasso Sea». *Mar. Chem.* **51**, 201-212.
- Hansell, D. A., D. Kadko et N. R. Bates. 2004. «Degradation of terrigenous dissolved organic carbon in the western Arctic Ocean». *Science* **304**, 858-861.
- Hanson, P. C., A. I. Pollard, D. L. Bade, K. Predick, S. R. Carpenter et J. A. Foley. 2004. «A model of carbon evasion and sedimentation in temperate lakes». *Global Change Biology* **10**, 1285-1298.
- Hedges, J. I., G. L. Cowie, J. E. Richey, P. D. Quay, R. Benner, M. Strom et B. R. Forsberg. 1994. «Origins and processing of organic matter in the Amazon river as indicated by carbohydrate and amino acids». *Limnol. Oceanogr.* **39**, 743-761.
- Hedges, J. I., J. R. Ertel, P. D. Quay, P. M. Grootes, J. E. Richey, A. H. Devol, G. F. Farwell, F. W. Schmidt et E. Salati. 1986. «Organic carbon-14 in the Amazon river system». *Science* **231**, 1129-1131.
- Hedges, J. I. et R. G. Keil. 1995. «Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis». *Mar. Chem.* **49**, 81-115.
- Hedges, J. I. et P. L. Parker. 1976. «Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico». *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1019-1029.

- Helland, A., G. Holtan et P. Jørgensen. 2003. «Riverine Inputs of Organic Carbon and Nitrogen to Norwegian Coastal Areas». *AMBIO* **32**, 412-417.
- Hernes, P. J. et R. Benner. 2002. «Transport and diagenesis of dissolved and particulate terrigenous organic matter in the North Pacific Ocean». *Deep Sea Res. I* **49**, 2119-2132.
- Holmén, K. 1992. «The global carbon cycle». In *Global biogeochemical cycles*, S. S. Butcher, R. J. Charlson, G. H. Orians et G. V. Wolfe, éditeurs, p. 238-262. London: Academic Press.
- Hudson, R. J. M., S. A. Gherini et R. A. Goldstein. 1994. «Modeling the global carbon cycle: nitrogen fertilization of the terrestrial biosphere and the "missing" CO₂ sink». *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 307-333.
- Hulthe, G., S. Hulth et P. O. J. Hall. 1998. «Effect of oxygen on degradation rates of refractory and labile organic matter in continental margin sediments». *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1319-1328.
- Ittekkot, V. 1988. «Global trends in the nature of organic matter in river suspensions». *Nature* **332**, 436-438.
- Ittekkot, V. et R. Arain. 1986. «Nature of particulate organic matter in the river Indus, Pakistan». *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1643-1653.
- Ittekkot, V. et R. W. P. M. Laane. 1991. «Fate of riverine particulate organic matter». In *Biogeochemistry of major world rivers*, E. T. Degens, S. Kempe et J. E. Richey, éditeurs, p. 233-243. Chichester: John Wiley and Sons.
- Ittekkot, V., S. Safinullah, B. Mycke et R. Seifert. 1985. «Seasonal variability and geochemical significance of organic matter in the river Ganges, Bangladesh». *Nature* **317**, 800-802.
- Kaiser, K. 2003. «Sorption of natural organic matter fractions to goethite (α -FeOOH): effect of chemical composition as revealed by liquid-state ¹³C NMR and wet-chemical analysis». *Organic Geochemistry* **34**, 1569-1579.
- Kaiser, K. et G. Guggenberger. 2000. «The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils». *Org. Geochem.* **31**, 711-725.
- Kawahigashi, M., K. Kaiser, K. Kalbitz, A. Rodionov et G. Guggenberger. 2004. «Dissolved organic matter in small streams along a gradient from discontinuous to continuous permafrost». *Global Change Biology* **10**, 1365-2486.
- Keil, R. G., L. M. Mayer, P. D. Quay, J. E. Richey et J. I. Hedges. 1997. «Loss of organic matter from riverine particles in deltas». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1507-1511.
- Keil, R. G., Montluçon, F. G. Prahl et J. I. Hedges. 1994. «Sorptive preservation of labile matter in marine sediments». *Nature* **370**, 549-552.
- Keil, R. G., E. Tsamakis, J. C. Giddins et J. I. Hedges. 1998. «Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast». *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1347-1364.

- Kempe, S. 1979. «Carbon in the freshwater cycle». In *The global carbon cycle*, B. Bolin, E. T. Degens, S. Kempe et P. Ketner, éditeurs, p. 317-342. New York: John Wiley.
- Kempe, S. 1984. «Sinks of the anthropogenically enhanced carbon cycle in surface freshwaters». *J. Geophys. Res.* **89**, 4657-4676.
- Kempe, S. 1988. «Freshwater carbon and the weathering cycle». In *Physical and chemical weathering in geochemical cycles*, A. Lerman et M. Meybeck, éditeurs, p. 197-223. Kluwer Academic Publishers.
- Kieber, D. J., J. McDaniel et K. Mopper. 1989. «Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling». *Nature* **341**, 637-639.
- Kling, G. W., G. W. Kipphut et M. C. Miller. 1991. «Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets». *Science* **251**, 298-301.
- Kortelainen, P. et J. Mannio. 1988. «Natural and anthropogenic acidity sources for Finnish lakes», *Water Air Soil Poll.* **42**, 341-352.
- Leff, L. G. et J. L. Meyer, 1991. «Biological availability of dissolved organic carbon to bacteria along the Ogeechee River continuum». *Limnol. Oceanogr.* **36**, 315-323.
- Lobbess, J. M., H. P. Fitznar et G. Kattner. 2000. «Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean». *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2973-2983.
- Ludwig, W. et J. L. Probst. 1996. «Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion». *Global Biogeochem. Cycles* **10**, 23-41.
- Mack, M. C., E. A. G. Schuur, M. S. Bret-Harte, G. R. Shaver et F. S. Chapin. 2004. «Ecosystem carbon storage in arctic tundra reduced by long-term nutrient fertilization». *Nature* **431**, 440-443.
- Mantoura, R. F. C. et E. M. S. Woodward. 1983. «Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn estuary: chemical and geochemical implications». *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1293-1309.
- Mayer, L. M. 1994. «Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments». *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1271-1284.
- Meybeck, M. 1982. «Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers». *Am. J. Sci.* **282**, 401-450.
- Meybeck, M. 1988. «How to establish and use world budgets of riverine materials». In *Physical and chemical weathering in geochemical cycles*, A. Lerman et M. Meybeck, éditeurs, p. 247-273. Kluwer Academic Publishers.
- Meybeck, M. 1993. «C, N, P and S in rivers: from sources to global inputs». In *Interaction of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change*, R. Wollast, F. T. Mackenzie et L. Chou, éditeurs, p. 163-193. Berlin: Springer.
- Meyers-Schulte, K. J. et J. I. Hedges. 1986. «Molecular evidence for a terrestrial component of organic matter dissolved in ocean water». *Nature* **321**, 61-63.

- Michaelis, W., V. Ittekkot et E. T. Degens. 1986. «River inputs into oceans». In *Biogeochemical processes at the land-sea boundary*, P. Lasserre et J.-M. Martin, éditeurs, p. 37-52. Amsterdam: Elsevier.
- Miller, W. M., M. A. Moran, W. M. Sheldon, R. G. Zepp et S. Opsahl. 2002. «Determination of apparent quantum yield spectra for the formation of biologically labile photoproducts». *Limnol. Oceanogr.* **47**, 343-352.
- Moran, M. A. et R. E. Hodson. 1990. «Bacterial production on humic and nonhumic components of dissolved organic carbon». *Limnol. Oceanogr.* **35**, 1744-1756.
- Moran, M. A. et R. E. Hodson. 1994. «Dissolved humic substances of vascular plant origin in a coastal marine environment». *Limnol. Oceanogr.* **39**, 762-771.
- Moran, M. A., L. R. Pomeroy, E. S. Sheppard, L. P. Atkinson et R. E. Hodson. 1991. «Distribution of terrestrially derived dissolved organic matter on the southeastern U.S. continental shelf». *Limnol. Oceanogr.* **36**, 1134-1149.
- Moran, M. A., W. M. Sheldon et R. G. Zepp. 2000. «Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter». *Limnol. Oceanogr.* **45**, 1254-1264.
- Murray, J. W. 1992. «The oceans». In *Global biogeochemical cycles*, S. S. Butcher, R. J. Charlson, G. H. Orian et G. V. Wolfe, éditeurs, p. 175-211. London: Academic Press.
- Obernosterer, I. et R. Benner. 2004. «Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon». *Limnol. Oceanogr.* **49**, 117-124.
- Ohkouchi, N., K. Kawamura, H. Kawahata et A. Taira. 1997. «Latitudinal distribution of terrestrial biomarkers in the sediments from the Central Pacific». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1911-1918.
- Opsahl, S. and R. M. W. Amon. 1999. «Major flux of terrigenous organic matter through the Arctic ocean». *Limnol. Oceanogr.* **44**, 2017-2023.
- Opsahl, S. et R. Benner. 1997. «Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean». *Nature* **386**, 480-482.
- Poirier, N., S. Derenne, J. Balesdent, J.-N. Rouzaud, A. Mariotti et C. Largeau. 2002. «Abundance and composition of the refractory organic fraction of an ancient, tropical soil (Pointe Noire, Congo) ». *Org. Geochem.* **33**, 383-391.
- Prahl, F. G., J. R. Ertel, M. A. Goffi, M. A. Sparrow et B. Eversmeyer. 1994. «Terrestrial organic carbon contribution to sediments on the Washington margin». *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3035-3048.
- Qian, J., K. Mopper et D. J. Kieber. 2001. «Photochemical production of the hydroxyl radical in Antarctic waters». *Deep Sea Res. I* **48**, 741-759.
- Raymond, P. A. et J. E. Bauer. 2001. «Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean». *Nature* **409**, 497 - 500.

- Richey, J. E. 1983. «Interactions of C, N, P and S in river systems: a biogeochemical model». In *The major biogeochemical cycles and their interactions*, B. Bolin et R. B. Cock, éditeurs, p. 365-383. Chichester: John Wiley and Sons.
- Richey, J. E., J. T. Brock, R. J. Naiman, R. C. Wissmar et R. F. Stallard. 1980. «Organic carbon: oxidation and transport in the Amazon river». *Science* **207**, 1348-1351.
- Richey, J. E., R. L. Victoria, E. Salati et B. R. Forsberg. 1991. «The biogeochemistry of a major river system: the Amazon case study». In *Biogeochemistry of major world rivers*, E. T. Degens, S. Kempe et J. E. Richey, éditeurs, p. 57-74. Chichester: John Wiley and Sons.
- Richey, J. E., J. M. Melack, A. K. Aufdekampe, V. M. Ballester et L. L. Hess. 2002. «Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂». *Nature* **416**, 617-620.
- Schlesinger, W. H. 1997 «Biogeochemistry ; An analysis of global change», 2^{ème} éd. San Diego: Academic Press, 588 p.
- Schlesinger, W. H. et J. M. Melack. 1981. «Transport of organic carbon in the world's rivers». *Tellus* **33**, 172-187.
- Serkiz, S. M. et E. M. Perdue. 1990. «Isolation of dissolved organic matter from the Sunwannee river using reverse osmosis». *Wat. Res.* **24**, 911-916.
- Sholkovitz, E. R. 1976. «Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater». *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 831-845.
- Sholkovitz, E. R. 1978. «The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing». *Earth Planet. Sci. Lett.* **41**, 77-86.
- Sholkovitz, E. R., E. A. Boyle et N. B. Price. 1978. «The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing». *Earth Planet. Sci. Lett.* **40**, 120-136.
- Smith, S. et F. T. Mackenzie. 1987. «The ocean as a net heterotrophic system: implications from the carbon biogeochemical cycle». *Global Biogeochem. Cycles* **1**, 187-198.
- Sobek, S. G., Algesten, A.-K., Bergström, M., Jansson et L. J. Tranvik. 2003. «The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes». *Global Change Biology* **9**, 630-641.
- Søndergaard, M. et M. Middleboe. 1995. «A cross-system analysis of labile dissolved organic carbon». *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **118**, 283-294.
- Soumis N., É. Duchemin, R. Canuel et M. Lucotte. 2004. «Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States». *Global Biogeochem. Cycles* **18**, doi:10.1029/2003GB002197.
- Soumis, N., M. Lucotte, C. Larose, F. Veillette et R. Canuel. «Photoproduction of carbon dioxide in a boreal hydroelectric reservoir». *Global Biogeochem. Cycles*, soumis pour publication.
- Spitz, A. et J. Leenheer. 1991. «Dissolved organic carbon in rivers». In *Biogeochemistry of major world rivers*, E. T. Degens, S. Kempe et J. E. Richey, éditeurs, p. 213-232. Chichester: John Wiley and Sons.

- St. Louis, V. L., C. A. Kelly, É. Duchemin, J. W. Rudd et D. M. Rosenberg. 2000. «Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: a global estimate». *BioScience* **50**, 766-775.
- Sun, M.-Y., S. G. Wakeman et C. Lee. 1997. «Rates and mechanisms of fatty acid degradation in oxic and anoxic coastal marine sediments of Long Island Sound, New York, USA». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 341-355.
- Telang, S. A., R. Pocklington, A. S. Naidu, E. A. Romankevich, I. L. Gittelsohn et M. I. Gladyshev. 1991. «Carbon and mineral transport in major north american, russian arctic and siberian rivers: the St Lawrence, the Mackenzie, the Yukon, the arctic basin rivers in the Soviet Union, and the Yenisei». In *Biogeochemistry of major world rivers*, E. T. Degens, S. Kempe et J. E. Richey, éditeurs, p. 75-104. Chichester: John Wiley and Sons.
- Tranvik, L. J. et M. Jansson. 2002. «Climate change: Terrestrial export of organic carbon». *Nature* **415**, 861-862.
- Villanueva, J., J. O. Grimalt, E. Cortijo, L. Vidal, et L. Labeyrie. 1997. «A biomarker approach to the organic matter deposited in the North Atlantic during the last climatic cycle». *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4633-4646.
- Wang, X.-C., R. M. Druffel, S. Griffin, C. Lee et M. Kashgarian. 1998. «Radiocarbon studies of organic compound classes in plankton and sediment of the northeast Pacific ocean». *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1365-1378.
- Willey, J. D., R. J. Kieber, M. S. Eyman et G. B. Avery Jr. 2000. «Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux». *Global Biogeochem. Cycles* **14**, 139-148.
- Williams, P. M. et E. R. M. Druffel. 1987. «Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean». *Nature* **330**, 246-248.
- Wollast, R. 1983. «Interactions in estuaries and coastal waters». In *The major biogeochemical cycles and their interactions*, B. Bolin et R. B. Cook, éditeurs, p. 385-407. Chichester: John Wiley and Sons.
- Worrall, F., T. Burt et R. Shedden. 2003. «Long term records of riverine dissolved organic matter», *Biogeochemistry* **64**, 165-178.

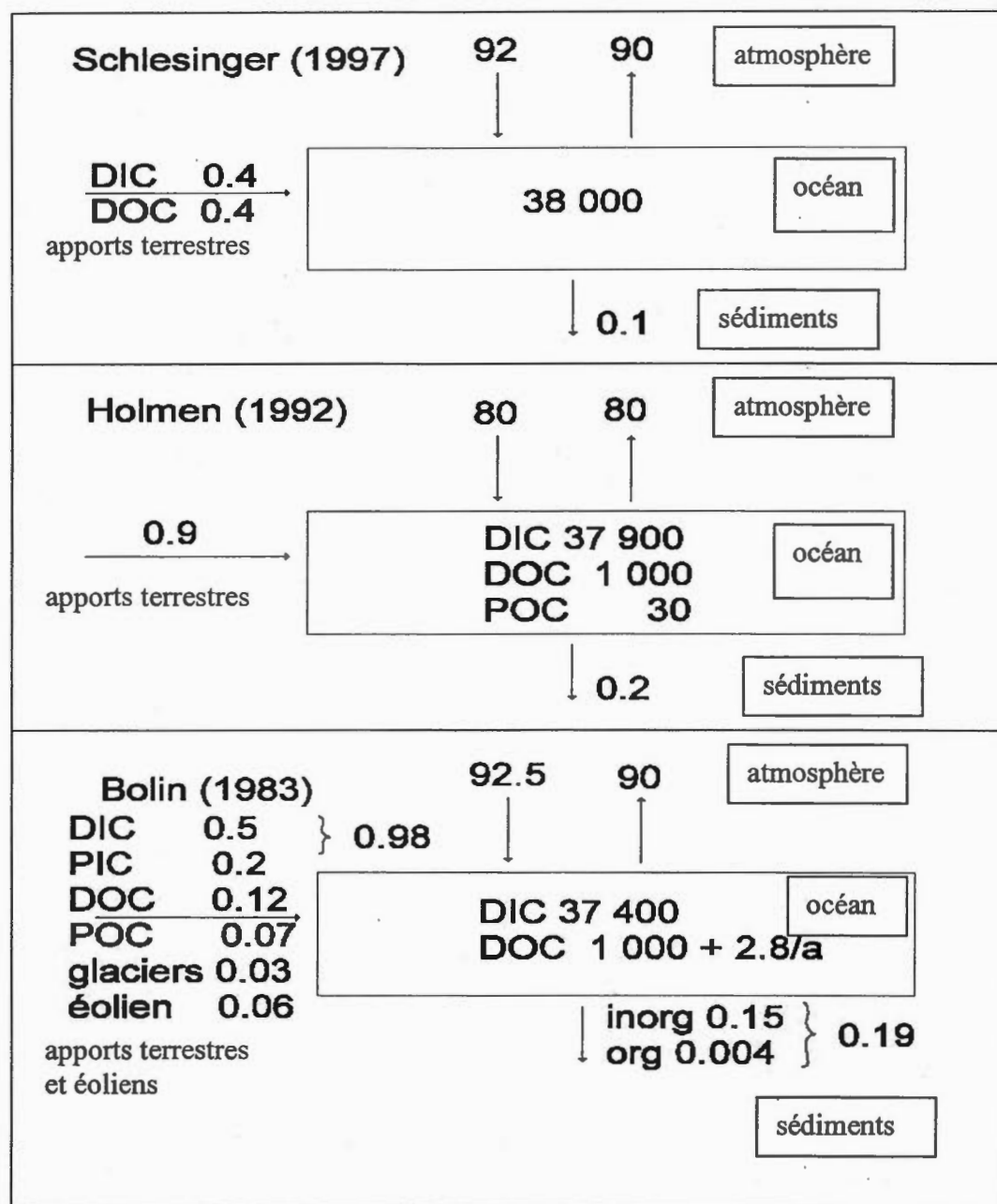


Figure 5.1: Bilans de masse de carbone océanique selon différents auteurs. Réservoirs en Pg, flux en Pg/an.

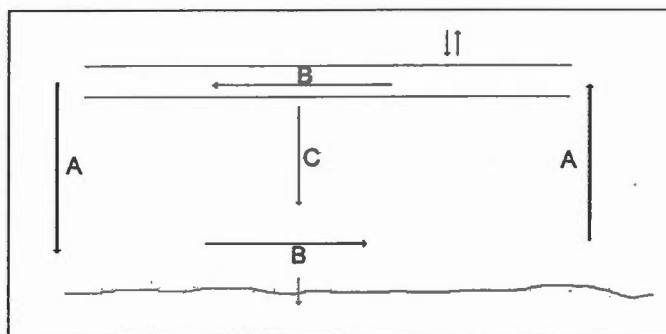


Figure 5.2: Mécanisme schématisé du mélange océanique. A: zones d'*up-* et *downwelling*, égalisation quasi instantanée des concentrations en surface et en profondeur. B: courants thermohalins de surface et profond. C: précipitation de détrit, flux descendant de C organique et de CO_3^{2-} .

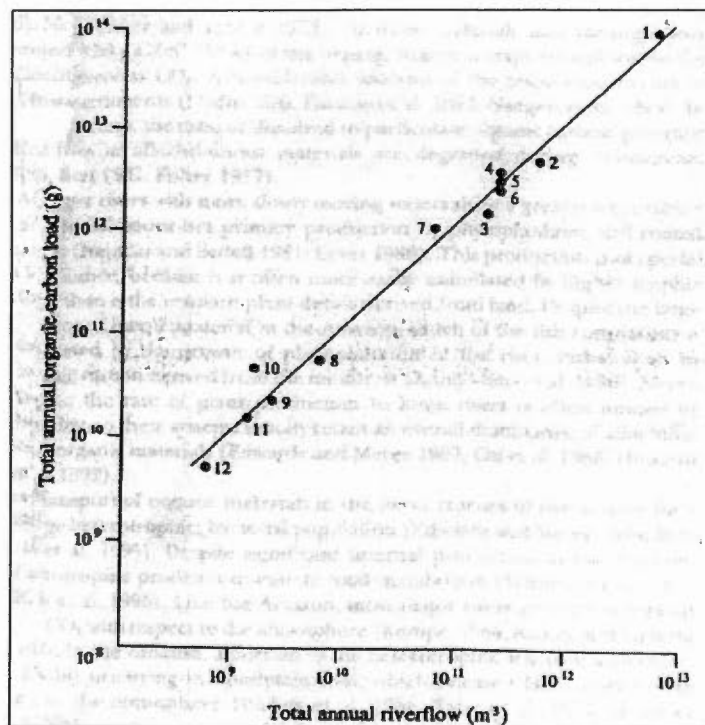


Figure 5.3: Quantité de COT contre débit annuel (Schlesinger et Mellack, 1981). 1=Amazone, 2=Mississippi, 3=St. Laurent, 4=McKenzie, 5=Danube, 6=Volga, 7=Rhin, 8-12=rivières moyennes. La pente est environ 10 gC/m^3 , concentration moyenne de COT dans les rivières.

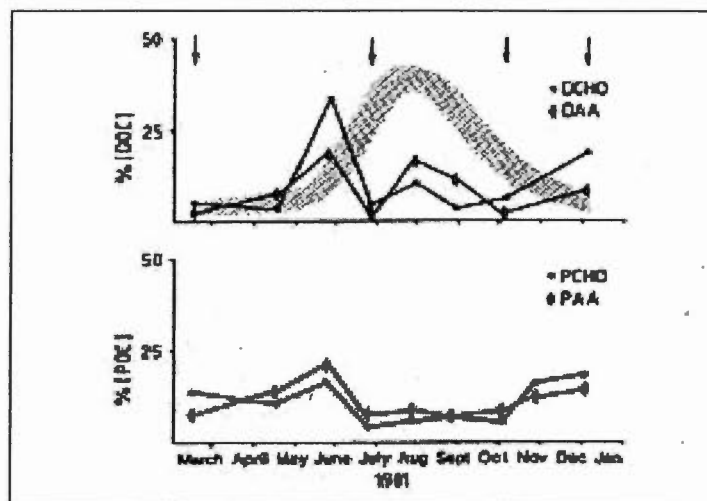


Figure 5.4: Fluctuations saisonnières du pourcentage de carbohydrates et acides aminés dissous (DHCO, DAA) et particuliers (PCHO et PAA) dans le Gange, Bangladesh. En gris la courbe hydrographique schématisée (Ittekkot *et al.*, 1985).

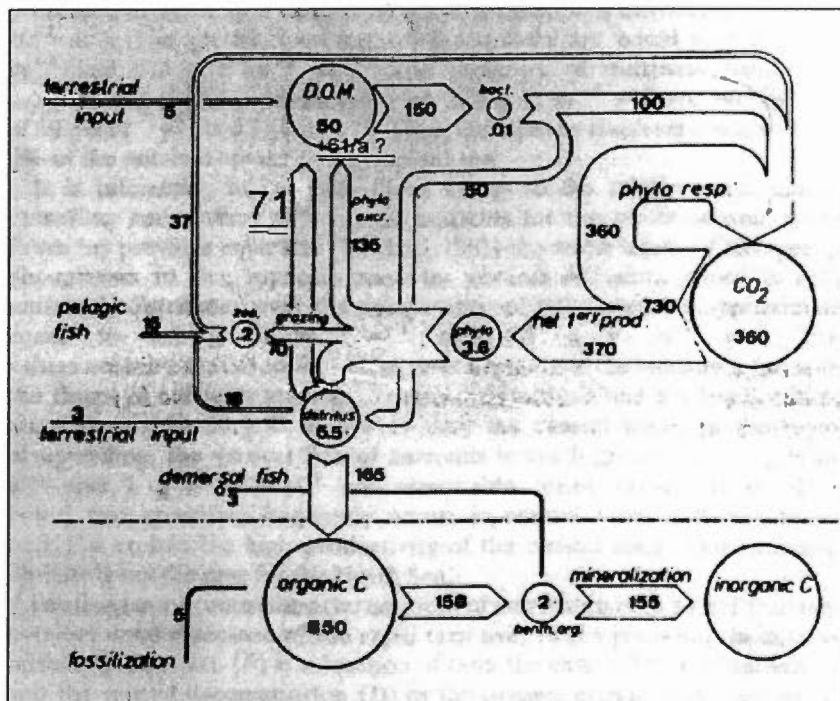


Figure 5.5: Cycle du carbone de la zone côtière de la mer du Nord au large de la Belgique (Wollast, 1983). Flux en $\text{gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$, réservoirs en $\text{gC} \times \text{m}^{-2}$. Des valeurs déduites ont été assignées aux flèches non chiffrées résultant en une accumulation théorique de COD de $61 \text{ gC} \times \text{m}^{-2} \times \text{a}^{-1}$.

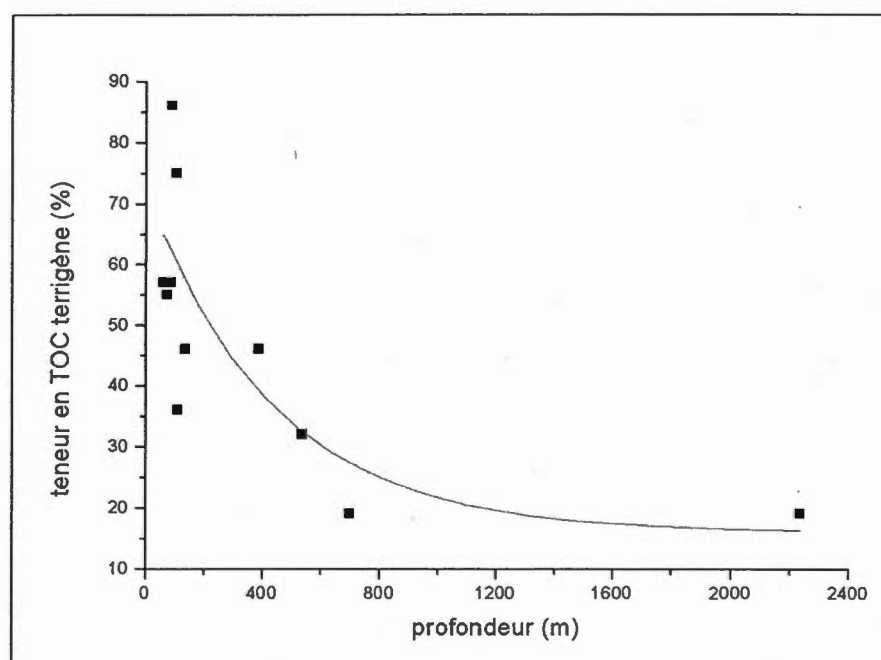


Figure 5.6: Déclin exponentiel de la teneur en COD d'origine terrigène des sédiments du plateau continental de Washington en fonction de la profondeur. D'après les données de Prahl *et al.* (1994).

Tableau 5.1: Hétérotrophie de l'océan. Données de Smith et Mackenzie (1987)

auteur	production primaire p (PgC/an)	respiration r (PgC/an)	hétérotrophie absolue $r-p$ (PgC/an)	hétérotrophie relative r/p
Reiners (1973)	50.0	65.0	+ 15.0	1.300
Likens <i>et al.</i> (1973)	45.04	45.45	+ 0.41	1.009
Olson <i>et al.</i> (1985)	30.028	29.992	- 0.036	0.999

Tableau 5.2: Recyclage des constituants de l'océan selon le modèle d'équilibre (données de Murray, 1992)

composante	quantité dans l'océan (Pg)	apports cumulés sur 10^8 ans (Pg)	nombre de cycles n	temps de séjour $\tau_{\text{séjour}}$ (an)
H ₂ O	1 370 000	3 333 000 000	2 400	41 667
SiO ₂	8	4 260	5300	18 868
HCO ₃ ⁻	190	190 200	1000	100 000
Ca ²⁺	600	48 800	81	1 234 568
K ⁺	500	7 400	15	6 666 667
SO ₄ ²⁻	3 700	36 700	10	10 000 000
Mg ²⁺	1 900	13 300	7	14 285 714
Na ⁺	14 400	20 700	1.4	71 428 571
Cl ⁻	26 100	25 400	1	100 000 000
COT *	1 000	40 000 000	40 000	2 500
COD *	970	20 000 000	20 000	5 000

Le nombre de cycles n pendant 10^8 années est calculé en divisant le débit cumulé sur 10^8 années par la quantité présente dans l'océan au présent. Le temps de séjour moyen est calculé en divisant la quantité présente par le débit annuel, soit $1/N$. * calculé d'après les quantités de COT et COD dans l'océan (Murray, 1992) et les débits annuels de COT et COD (Ludwig et Probst, 1996).

Tableau 5.3: Estimations du transport de carbone organique vers l'océan

auteur et année	estimation (PgC/an)	méthode et remarques
Garrels et Mackenzie (1971)	0.32	COT = 10 gC/m ³
Kempe (1979)	0.19 (0.12 COD, 0.07 COP)	COD = 3.28 mg/L, COP = 1.76 mg/L, débit fluvial 37.7×10^{15} L/an
Richey <i>et al.</i> (1991)	1.0	extrapolation basée sur l'Amazone, COD = 4 gC/m ³ , COP = 5% des solides en suspension
Schlesinger et Mellack (1981)	0.37-0.41	0.37 par régression linéaire de 12 rivières donnant COT = 10 gC/m ³ ; 0.41 par regroupement de type d'écosystème
Mantoura et Woodward (1983)	0.53-0.78	1% de la production primaire terrestre
Michaelis <i>et al.</i> (1986)	0.52 (COP 0.42, COD 0.11)	pondération en fonction du type de végétation
Meybeck (1982, 1988)	0.38 (COP 0.17, COD 0.21)	COD = 5.5 mg/L, COP par catégories de solides en suspension
Degens <i>et al.</i> (1991)	0.33	basé sur les données SCOPE/UNEP
Meybeck (1993)	0.37 (COP 0.17, COD 0.20)	classification par écosystème
Ludwig et Probst (1996)	0.38 (COP 0.17, COD 0.21)	régression par géo-écosystème utilisant intensité de drainage, pente du bassin versant et contenu de C des sols

Tableau 5.4: COD fluvial selon le type de végétation drainé (Spitzzy et Leenheer, 1991)

	concentration de COD (mg/l)	débit (km ³ /a)	pourcentage du débit mondial	transport de COD (10 ¹² g/an)
toundra	2	1 122	3 %	2.2
taïga	7	4 376	11.7 %	30.6
tempéré	4	10 285	27.5 %	411
tropique humide	8	19 186	51.3 %	153.5
tropique sec	3	2 169	5.8 %	6.5
semi-aride	1	262	0.7 %	0.3

Tableau 5.5: Pertes de carbone organique par type de végétation (Schlesinger et Mellack, 1981)

type d'écosystème	surface (10^{12}m^2)	perte de carbone organique ($\text{gC}\times\text{m}^{-2}\times\text{an}^{-1}$)	pertes totales (10^{12} gC/an)
forêts	57	5	264.5
prairies	32	1	32
déserts	8	0.5	4
terres cultivées	14	5	70
tourbières et marais	2	20	40
total	113	-	410

Tableau 5.6: Fraction de COP labile en fonction de la MPS (Ittekkot et Laane, 1991)

MPS (mg/L)	% carbohydrates	% acides aminés	% labile
5-15	15	35	50
15-50	17	29	47
50-150	8	14	22
150-500	5	7	12
500-1500	7	11	19

Les valeurs de MPS jusqu'à 50 mg/L sont représentatives des rivières de plaine, celles de 150 et plus des rivières de montagne.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au niveau méthodologique, l'utilisation de techniques géochimiques d'analyse de matière organique dans le contexte de l'étude du cycle du carbone dans la colonne d'eau a pu être perfectionnée. La combinaison de l'approche par les biomarqueurs de la lignine et des approches classiques basées sur les rapports élémentaires et les signatures isotopiques permettent une meilleure quantification des flux de carbone que chacune de ces méthodes individuellement. L'approche des biomarqueurs de la lignine a été utilisée de manière plus poussée que dans les études faites précédemment sur la matière organique aquatique. À l'aide d'expériences de lessivage décrites dans le deuxième chapitre, un lien entre la matière organique des horizons de sol et la matière organique dans la colonne d'eau a pu être créé et par la suite appliqué à la compréhension des mécanismes de transfert et de dégradation de matière organique terrigène dans les eaux continentales.

Les travaux présentés dans cette thèse ont permis de tirer plusieurs enseignements sur cycle du carbone organique terrigène dans les réservoirs. Les indicateurs biochimiques traités dans les premier et troisième chapitres indiquent qu'une partie importante de la matière organique originaire des bassins versants est minéralisée dans les réservoirs et contribue ainsi aux émissions de CO_2 de ces milieux. Cette conclusion peut être tirée du fait que les concentrations de matière organique totale, de matière organique terrigène normalisée à l'aide des rapports C/N et les concentrations volumétriques de biomarqueurs de la lignine sont inférieures dans les réservoirs que dans les lacs naturels. L'analyse spatiale et le bilan des entrées et sorties de matière organique terrigène effectués dans le troisième chapitre confirment cette observation. Grâce à ces résultats, il a pu être démontré expérimentalement pour la première fois que la dégradation de matière organique dans les réservoirs peut

expliquer les émissions de CO₂ à leur surface une fois passée la période initiale de création du réservoir.

Les indicateurs géochimiques utilisés dans le premier chapitre montrent qu'il existe des différences dans le statut trophique des lacs et des réservoirs d'une part et des réservoirs entre eux d'autre part, le plus jeune réservoir se démarquant particulièrement des lacs avoisinants et des autres réservoirs. Les concentrations de matière organique autochtone déterminées à l'aide des rapports C/N et les signatures $\delta^{15}\text{N}$ de la matière organique particulaire y sont plus élevées que dans les lacs naturels. Ces résultats confirment et valident, par le plus grand nombre de lacs et réservoirs échantillonnés, ceux des études précédentes menées sur les réservoirs LA1 et RB (Grimard, 1996; Plourde *et al.*, 1997; Montgomery, 2000). Il apparaît que les principes de l'hypothèse de la résurgence trophique s'appliquent aux réservoirs à l'étude et que les effets de la résurgence trophique persistent pendant une période excédent largement les deux ou trois ans postulés dans des modèles couramment employés (Ostrofsky, 1978; Grimard and Jones, 1982). Cependant, pour expliquer le cycle du carbone, il faut tenir compte non seulement de l'âge, mais aussi de l'hydrologie, la morphologie et la position d'un réservoir dans une cascade de réservoirs.

Dans le troisième chapitre, un lien entre les flux d'émission de CO₂ et la qualité de matière organique a pu être mis en évidence. Il apparaît qu'à qualité de matière organique égale, les taux d'émissions par unité de surface sont plus élevés dans les réservoirs que dans les lacs naturels, mais cette observation devra être plus amplement validée dans le futur. Parmi les mécanismes probables de dégradation et minéralisation figurent en premier lieu la dégradation bactérienne et la photodégradation. Du à la structure physique des réservoirs, cette dernière pourrait y être plus efficace et ainsi expliquer une partie des différences observées entre les réservoirs et les lacs naturels. D'autres travaux récents confirment l'importance de la photodégradation (Soumis, 2005). Néanmoins, le facteur principal influençant les taux de minéralisation de la matière organique terrigène est son temps de séjour dans les eaux continentales qui est proportionnel à la superficie aquatique. L'impact principal des réservoirs sur le cycle du carbone réside donc dans l'accroissement de la superficie aquatique et l'allongement du temps de séjour de l'eau. Ceci ressort aussi des résultats du modèle au quatrième chapitre.

Le modèle décrit au quatrième chapitre vise à établir un bilan du cycle du carbone au niveau du bassin versant pour toute la période d'existence du complexe de réservoirs. En leur ensemble, les flux et concentrations calculés sont compatibles entre eux et avec les données empiriques. Le modèle démontre clairement qu'en fonction des connaissances existantes sur les différents flux de carbone, la création d'un réservoir mène à une période initiale de flux de CO_2 élevés alimentés par la perte de carbone organique dans les sols inondés suivi par un état stationnaire stable dans lequel les émissions sont alimentées par la minéralisation de carbone organique terrigène provenant des bassins versants. Une proportion moindre de ce carbone organique exporté par les bassins versants se rend donc à l'océan. En revanche, une partie importante du carbone organique disparu des sols inondés n'est pas émis en tant que CO_2 . Son devenir reste inconnu. Comme pour tout modèle empirique, une meilleure quantification des données d'entrée, tel que les apports de matière organique terrigène par les bassins versants, les concentrations de carbone organique dissous terrigène dans le réservoir et les flux d'émission de CO_2 ainsi que la disponibilité de ces données sur des périodes d'observation plus longues permettant d'affiner et valider les flux et concentrations calculées.

Dans le modèle présent, la composante hydrodynamique a été tenue volontairement simple, dans un souci de produire un modèle relativement simple et transparent, utilisable par des non-spécialistes, qui ne nécessite pas de capacités de calcul importantes et qui soit facilement exportable pour d'autres réservoirs. Il est cependant évident que l'hydrodynamique joue un rôle important dans les transferts de carbone et qu'une meilleure prise en compte de ce facteur augmenterait la résolution spatiale et la fidélité à la réalité du modèle.

L'effort de compréhension du cycle du carbone et de sa modélisation entrepris ici devra être poursuivi pour améliorer la précision des données d'entrée. Les enseignements obtenus pourront également être extrapolés et complétés pour analyser d'autres types de perturbations anthropiques ou naturelles du cycle du carbone aquatique continental en ajoutant les paramètres et rétroactions spécifiques à différentes problématiques. Les changements climatiques et les altérations des processus dans les sols et les écosystèmes, des niveaux d'eau ou de régimes de précipitations s'en suivant, l'impact de l'agriculture, de l'urbanisation ou de la foresterie en sont des exemples. L'approche utilisée dans le cas

présent pour des réservoirs boréaux peut également être exportée dans d'autres zones climatiques ou certains des processus différeront aussi bien quantitativement que qualitativement. Ceci peut être implémenté dans le modèle présenté au quatrième chapitre par une calibration des paramètres utilisés et un ajustement des processus spécifiques aux zones climatiques et écosystèmes respectifs. Cela sera une étape nécessaire pour qu'une approche universelle de la compréhension et de la comptabilisation des émissions de gaz à effet de serre de réservoirs puisse être établie.

Il apparaît clairement que la création de réservoirs exerce un effet à long terme et plus complexe sur le cycle du carbone que la seule dégradation de matière organique dans les sols inondés et les émissions de CO_2 et CH_4 en résultant. Ainsi, dans l'optique d'une inclusion des réservoirs dans les inventaires nationaux sous le protocole de Kyoto, il ne serait pas justifié de considérer uniquement les dix premières années d'existence de ces plans d'eau artificiels ainsi que le préconise le plus récent guide du GIEC (IGES/IPCC, 2003). Même si les sols jouent évidemment un rôle important à court terme, les changements permanents apportés au cycle du carbone doivent également être considérés. Les forts taux d'émissions de CO_2 par unité de surface des premières années d'inondation sont imputables en partie à la dégradation de matière organique dans les sols inondés et au relargage d'éléments nutritifs vers la colonne d'eau et diminuent très certainement au cours du temps. Les travaux présentés au chapitre trois ainsi que les études de Soumis (2005) suggèrent que des différences persisteraient entre un réservoir et un lac naturels en ce qui a trait au mécanismes et à l'efficacité de la dégradation de matière organique dans la colonne d'eau, ayant pour effet que les émissions de CO_2 par unité de surface pourraient rester supérieures dans un réservoir que dans un lac naturel avec des apports équivalents de matière organique. Quelle que soit l'évolution exacte des émissions par unité de surface, l'impact principal de la création de réservoirs sur le cycle du carbone et les émissions de CO_2 est l'accroissement de la superficie aquatique et en conséquence du temps de séjour de l'eau, ce qui mène à la minéralisation d'une plus grande fraction de matière organique terrigène transitant par le système hydrologique qu'en l'absence de réservoirs. Dans un complexe de réservoirs étendu avec un temps de séjour cumulé considérable comme le complexe La Grande étudié ici, une fraction importante de la matière organique terrigène peut être minéralisée, causant une limitation des émissions de CO_2 par la concentration de matière organique aquatique, d'où l'intérêt de

l'utilisation d'un modèle dynamique faisant le lien entre concentrations de DOC et émissions de CO₂.

Le but de cette thèse n'est pas d'évaluer l'importance des émissions de CO₂ de l'hydroélectricité par rapport à d'autres filières énergétiques et de porter un jugement sur le bien-fondé de choix énergétiques. De telles comparaisons ont été faites ailleurs (Gagnon et van de Vate, 1997; Weissenberger, 2000; Gagnon et Varfalvy 2000). Il en ressort qu'avec les données d'émissions disponibles, les émissions de gaz à effet de serre de l'hydroélectricité en milieu boréal se situeraient autour de 30 à 60 gCO₂éq/kWh. La fourchette de valeurs reste large en partie parce que les auteurs utilisent des données d'émissions provenant de sources différentes, mais surtout parce que différentes hypothèses scientifiques sont utilisées. Dans Gagnon et van de Vate (1997), les émissions atmosphériques sont considérées comme nulles après 50 ans, car seul l'apport des sols inondés est considéré. Dans Gagnon et Varfalvy (2000), il est considéré que 30% du CO₂ émis vers l'atmosphère provient de l'atmosphère. Weissenberger (2000) n'apporte aucun correctif au flux mesurés. La divergence de ces approches démontre la nécessité d'adopter une méthode de comptabilisation d'émissions unifiée et scientifiquement fondée. Le bilan établi à l'aide du modèle de cycle du carbone dans le cinquième chapitre propose une telle méthode. Puisque les émissions de CO₂ après les premières années d'inondation proviennent de la minéralisation de matière organique et que l'étendue de la minéralisation dépend principalement de la superficie aquatique, ces émissions persisteront donc pendant la durée de vie entière d'un réservoir. Ainsi, l'horizon temporel sur lequel l'impact des réservoirs devrait être considéré ne se définit pas naturellement, mais doit être choisi en fonction de l'échelle de temps appropriée à la problématique des changements climatiques et aux modes de prise de décision en termes de politique énergétique. Cet horizon ne peut cependant en aucun cas être ramené à la durée de dégradation de matière organique dans les sols inondés. À la lumière des connaissances acquises dans ce travail et des conclusions du cinquième chapitre, il apparaît que les chiffres d'émission généralement utilisés pour les réservoirs boréaux du Québec donnent peut-être un poids statistique trop élevé à des jeunes réservoirs, ce qui incite à élargir la base de données d'émissions de CO₂. Additionnellement aux flux de CO₂, il y aurait lieu d'inclure les changements dans les échanges atmosphériques de CH₄, N₂O et d'autre gaz à effet de serre émis ou absorbé par les réservoirs et les milieux terrestres maintenant inondés.

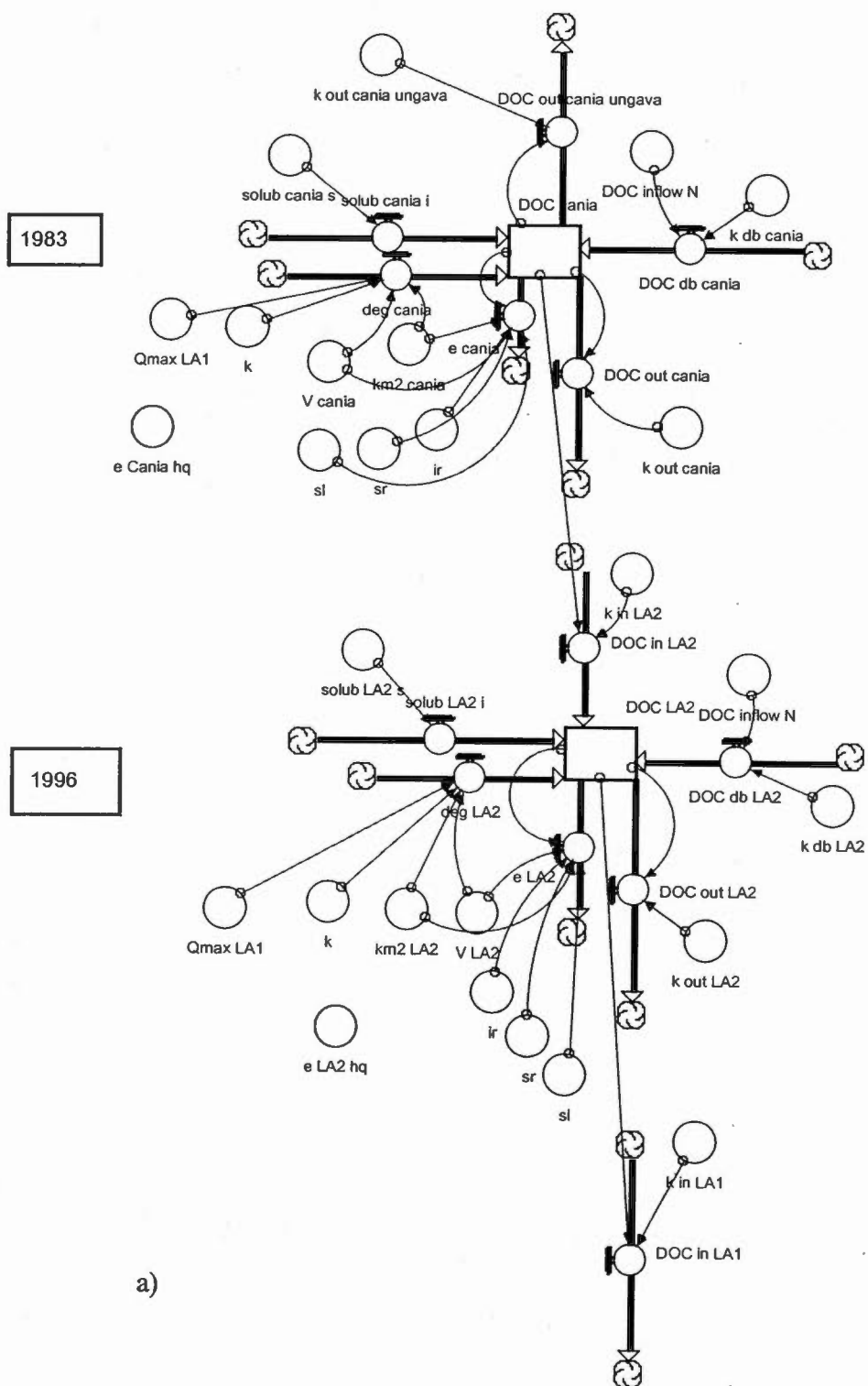
Quel que soit le détail des chiffres utilisés, les émissions de gaz à effet de serre de réservoirs hydroélectriques se situent nettement au-dessous de celles des énergies fossiles. En revanche, d'autres filières énergétiques, incluant les autres énergies renouvelables, le nucléaire et les économies d'énergie, en sont exemptes. Afin d'établir le mix énergétique le plus avantageux pour la société, il faut tenir compte des émissions occasionnées par toutes les filières, mais aussi des autres impacts environnementaux et sociaux reliés à ces modes de production d'électricité ainsi que leurs coûts de production.

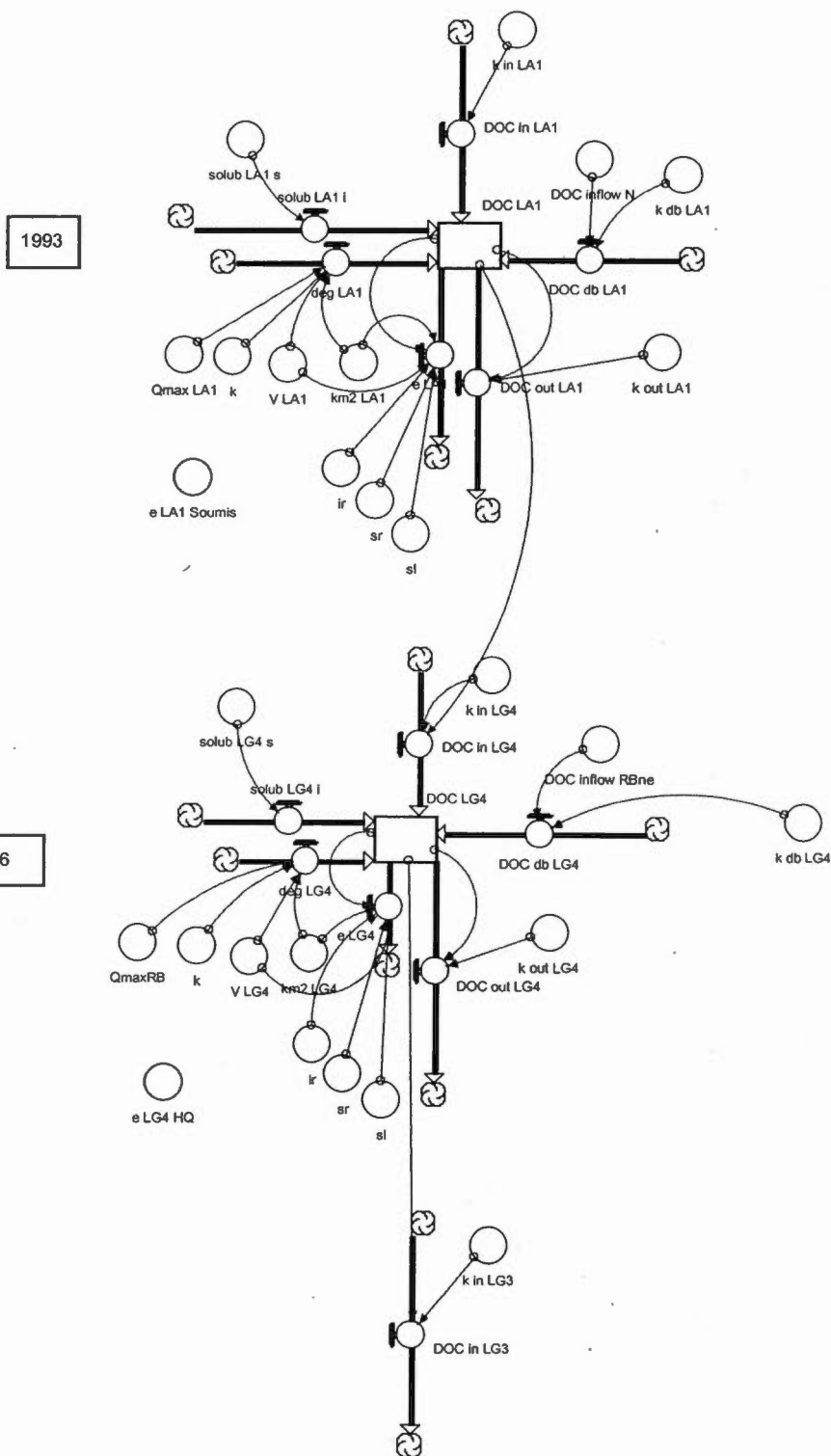
Références

- Gagnon, L. et J. F. Van de Vate. 1997. «Greenhouse gas emissions from hydropower: The state of research in 1996». *Energy Policy* 25, 7-13.
- Gagon, L. et L. Varflavy. 2000. «Climate change research on Hydro-Quebec's performance». *Publication 2000G061-8*. Montréal: Hydro-Québec.
- Grimard, E. 1996. «Traçage comparé des réseaux trophiques du réservoir LG- et de lacs naturels à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote. Implications pour la contamination par le mercure». Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, 65 p.
- Grimard, Y. et H. G. Jones 1982. «Trophic upsurge in new reservoirs: a model for total phosphorus concentrations». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 39: 1473-1483.
- Institute for Global Environmental Strategies/Intergovernmental Panel on Climate Change (IGES/IPCC). 2003. Good practice guidance for land use, land-use change and forestry.
- Montgomery, S. 2000. «Cycle du mercure dans les réservoirs hydroélectriques et les lacs naturels boréaux tel que précisé par la caractérisation biogéochimique de la matière particulaire en suspension et du plancton». Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 260 p.
- Ostrofsky, M. L. 1978. «Trophic changes in reservoirs: a hypothesis using phosphorus budget models». *Int. Rev. Ges. Hydrobiol.* 6, 481-499.
- Plourde, Y., M. Lucotte et P. Pichet. 1997. «Contribution of suspended particulate matter and zooplankton to MeHg contamination of the food chain in midnorthern Quebec (Canada) reservoirs». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 54, 821- 831.
- Soumis, N. 2005. «Études sur les réservoirs hydroélectriques: émissions de gaz à effet de serre, aspects méthodologiques et processus photochimiques». Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal.
- Weissenberger, S. 2000. «Les externalités de l'hydroélectricité en milieu boréal». Rapport de synthèse environnementale, Université du Québec à Montréal, 77 p.

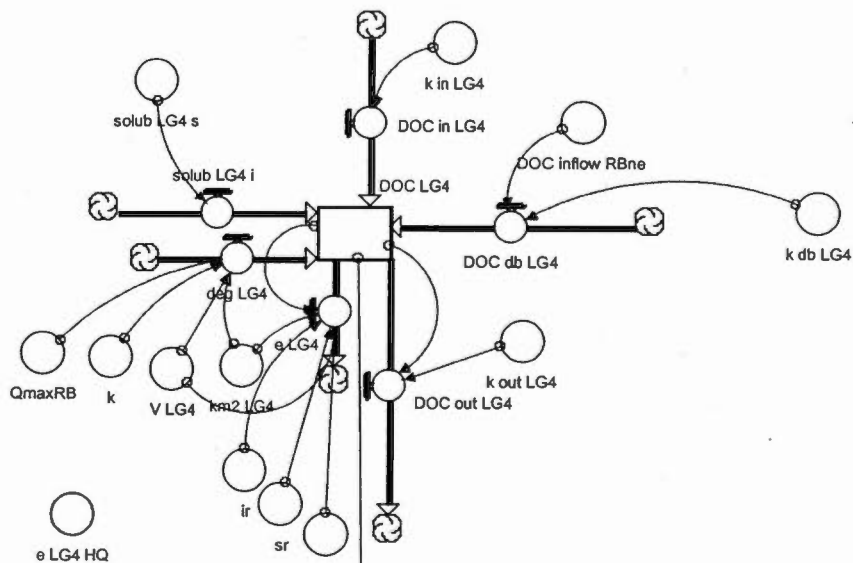
APPENDICE I

MODÈLE DU CYCLE DU CARBONE

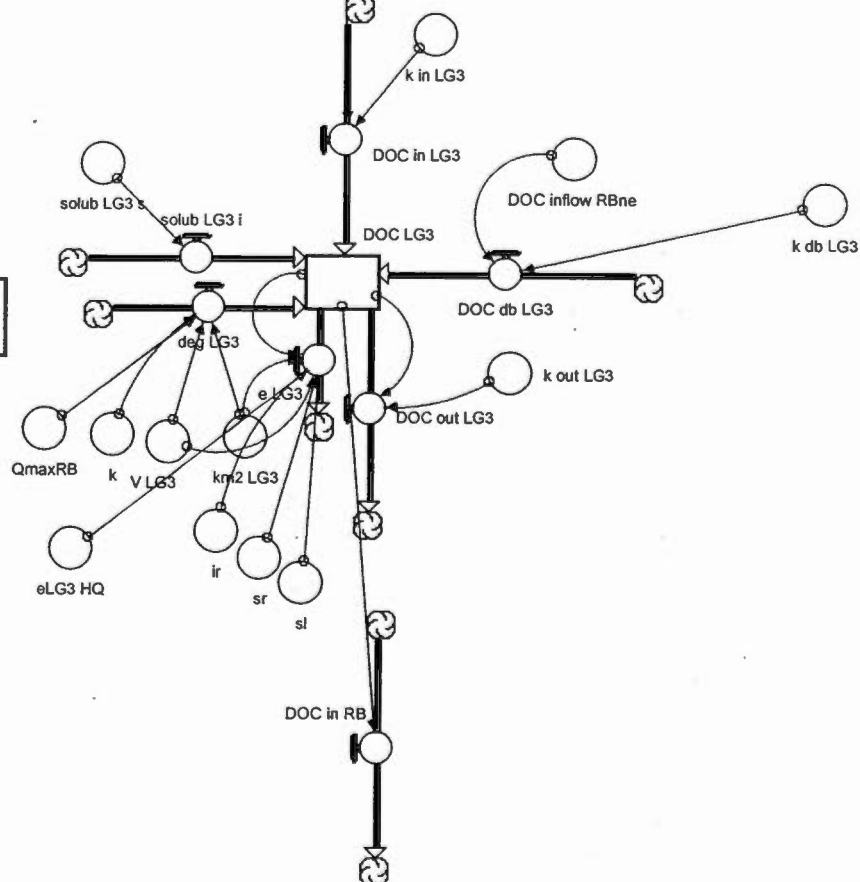




1986



1982



c)

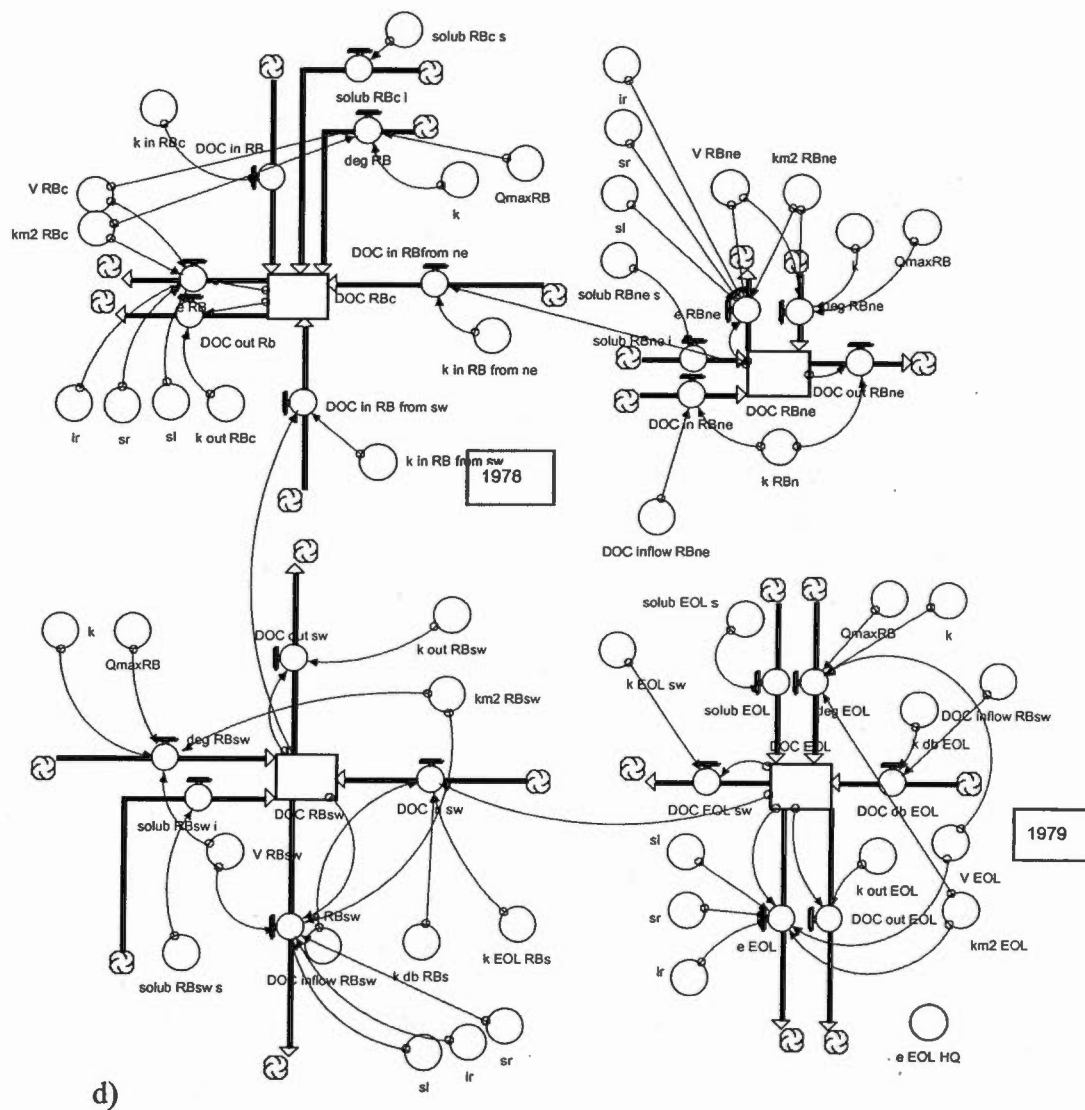


Figure A.1: Modèle du cycle du carbone, secteur carbone organique dissous (DOC) pour les réservoirs Caniapiscau et LA2 (a), LA1 et LG4 (b), LG4 et LG3 (c) et RB et Eastmain (d).

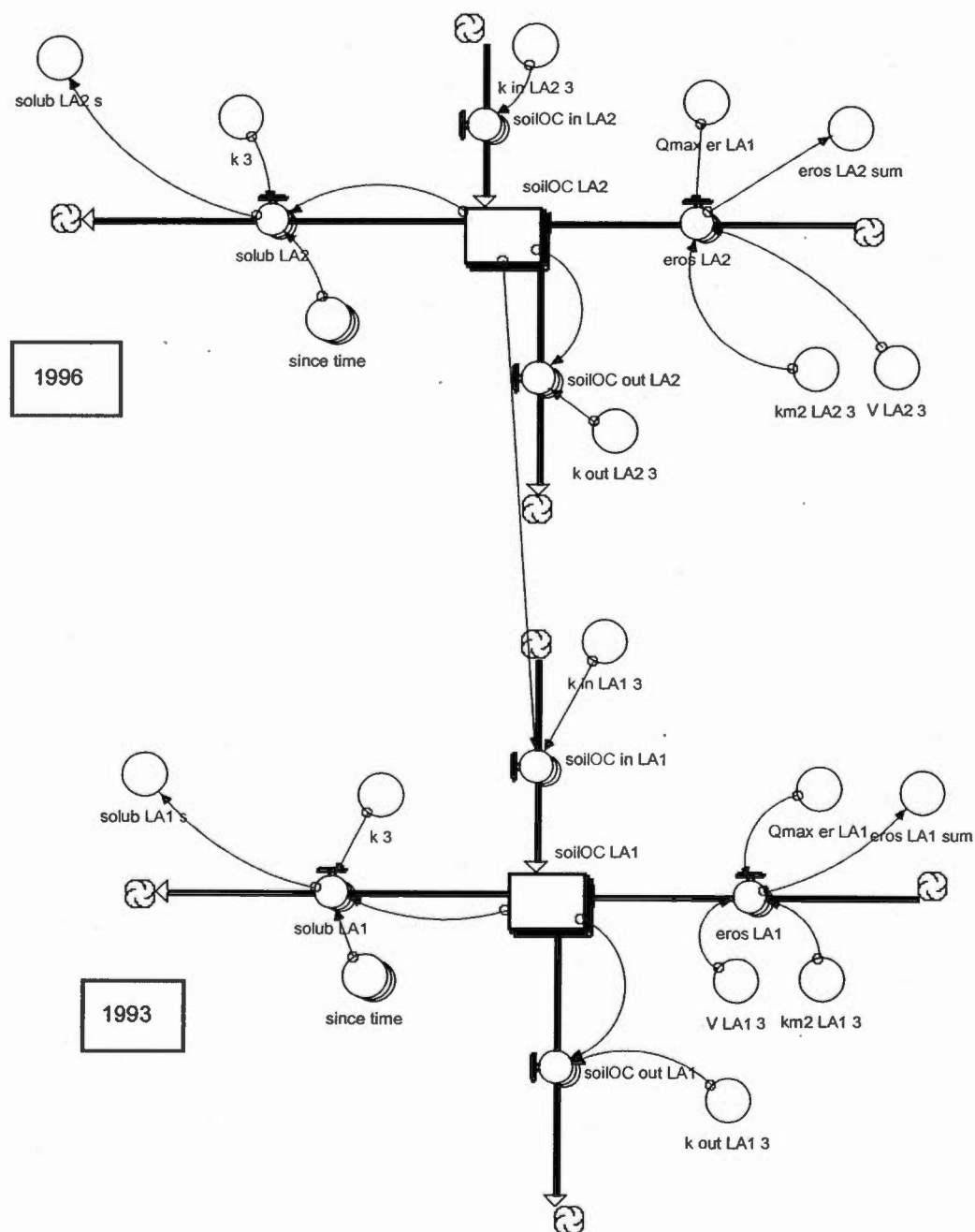


Figure A.2: Extrait du modèle du cycle du carbone, secteur carbone organique des sols (OC_{soil}) pour les réservoirs LA2 et LA1.

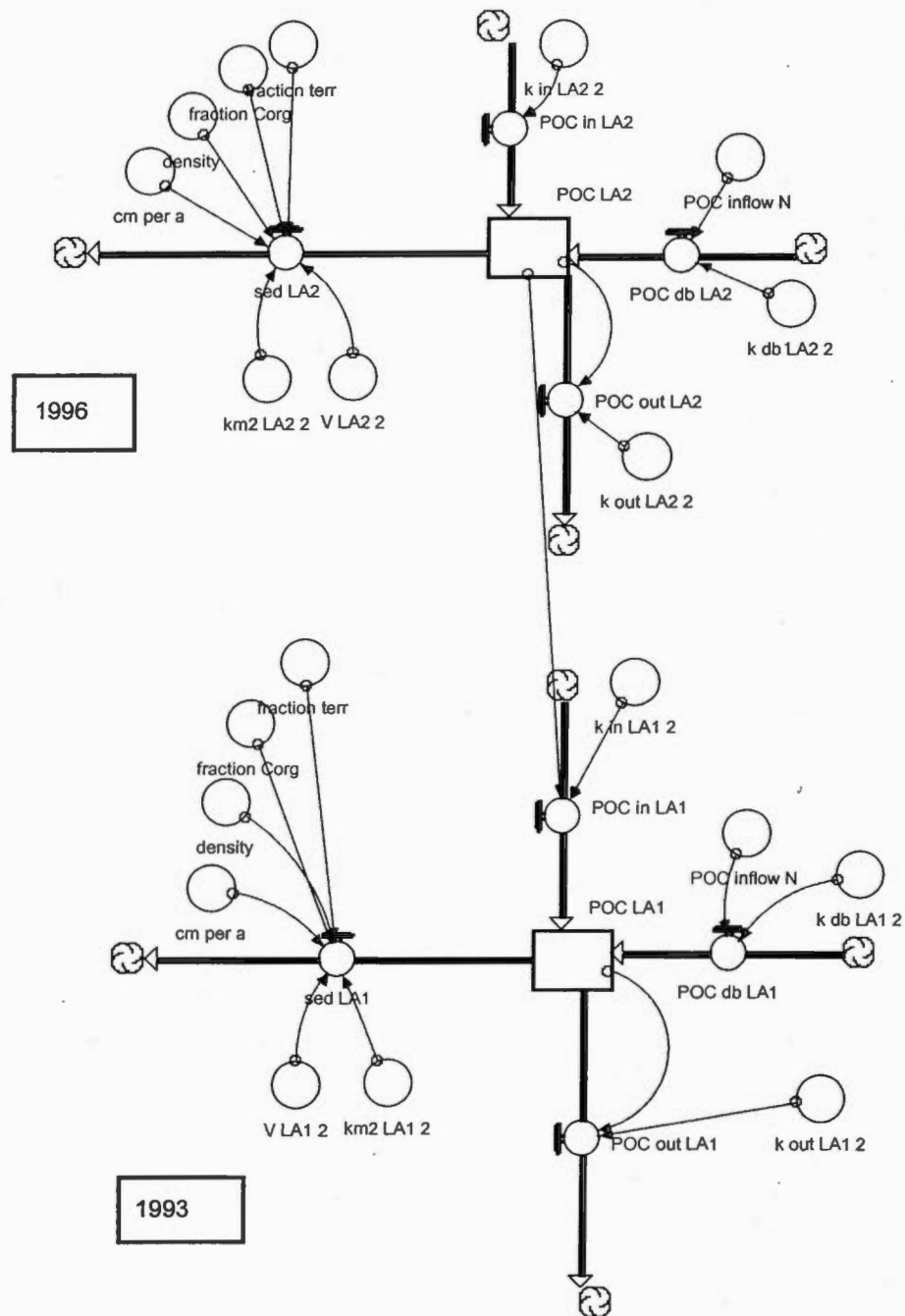


Figure A.3: Extrait du modèle du cycle du carbone, secteur carbone organique particulaire (POC) pour les réservoirs LA2 et LA1.

Sector DOC

DOC_cania(t) = DOC_cania(t - dt) + (DOC_db_cania + deg_cania + solub_cania_i - e_cania - DOC_out_cania - DOC_out_cania_ungava) * dt

INIT DOC_cania = DOC_inflow_N

INFLOWS:

DOC_db_cania = k_db_cania*DOC_inflow_N

deg_cania = if (time<1983) then 0

else if (time<1990) then k*Qmax_LA1*exp(-k*(time-1983))*0.85*km2_cania/(V_cania*1000)

else 0

solub_cania_i = solub_cania_s

OUTFLOWS:

e_cania = if (time<1983) then (km2_cania/(V_cania*1000))*(5.66+sl*DOC_cania)

else (km2_cania/(V_cania*1000))*(ir+sr*DOC_cania)

DOC_out_cania = k_out_cania*DOC_cania

DOC_out_cania_ungava = k_out_cania_ungava*DOC_cania

DOC_EOL(t) = DOC_EOL(t - dt) + (deg_EOL + DOC_db_EOL + solub_EOL_i - e_EOL - DOC_out_EOL - DOC_EOL_sw) * dt

INIT DOC_EOL = DOC_inflow_RBsw

INFLOWS:

deg_EOL = if (time<1979) then 0

else if (time<1986) then QmaxRB*exp(-k*(time-1980))*km2_EOL*0.85/(1000*V_EOL)

else 0

DOC_db_EOL = k_db_EOL*DOC_inflow_RBsw

solub_EOL_i = solub_EOL_s

OUTFLOWS:

e_EOL = if (time<1979) then (km2_EOL/(V_EOL*1000))*(5.66+sl*DOC_EOL)

else (km2_EOL/(V_EOL*1000))*(ir+sr*DOC_EOL)

DOC_out_EOL = k_out_EOL*DOC_EOL

DOC_EOL_sw = k_EOL_sw*DOC_EOL

DOC_LA1(t) = DOC_LA1(t - dt) + (DOC_in_LA1 + DOC_db_LA1 + deg_LA1 + solub_LA1_i - DOC_out_LA1 - e_LA1) * dt

INIT DOC_LA1 = DOC_inflow_N

INFLOWS:

DOC_in_LA1 = k_in_LA1*DOC_LA2

DOC_db_LA1 = k_db_LA1*DOC_inflow_N

deg_LA1 = if (time<1993) then 0

else if (time<1999) then k*Qmax_LA1*exp(-k*(time-1993))*km2_LA1*0.85/(1000*V_LA1)

else 0

solub_LA1_i = solub_LA1_s

OUTFLOWS:

DOC_out_LA1 = k_out_LA1*DOC_LA1

e_LA1 = if (time<1993) then (km2_LA1/(V_LA1*1000))*(5.66+sl*DOC_LA1) else (km2_LA1/(V_LA1*1000))*(ir+sr*DOC_LA1)

DOC_LA2(t) = DOC_LA2(t - dt) + (DOC_db_LA2 + deg_LA2 + DOC_in_LA2 + solub_LA2_i - e_LA2 - DOC_out_LA2) * dt

INIT DOC_LA2 = DOC_inflow_N

INFLOWS:

DOC_db_LA2 = k_db_LA2*DOC_inflow_N

```

deg_LA2 = if (time<1996) then 0
else if (time<2003) then k*Qmax_LA1*exp(-k*(time-
1996))*km2_LA2*0.85/(1000*V_LA2)
else 0
DOC_in_LA2 = k_in_LA2*DOC_cania
solub_LA2_i = solub_LA2_s
OUTFLOWS:
e_LA2 = if (time<1996) then (km2_LA2/(V_LA2*1000))*(5.66+sl*DOC_LA2) else
(km2_LA2/(V_LA2*1000))*(ir+sr*DOC_LA2)
DOC_out_LA2 = k_out_LA2*DOC_LA2
DOC_LG3(t) = DOC_LG3(t - dt) + (deg_LG3 + DOC_db_LG3 + DOC_in_LG3 +
solub_LG3_i - e_LG3 - DOC_out_LG3) * dt
INIT DOC_LG3 = DOC_inflow_RBne
INFLOWS:
deg_LG3 = if (time<1982) then 0
else if (time<1989) then k*QmaxRB*exp(-k*(time-
1983))*km2_LG3*0.85/(1000*V_LG3)
else 0
DOC_db_LG3 = k_db_LG3*DOC_inflow_RBne
DOC_in_LG3 = k_in_LG3*DOC_LG4
solub_LG3_i = solub_LG3_s
OUTFLOWS:
e_LG3 = if (time<1982) then (km2_LG3/(V_LG3*1000))*(5.66+sl*DOC_LG3) else
(km2_LG3/(V_LG3*1000))*(0*eLG3_HQ+(ir+sr*DOC_LG3))
DOC_out_LG3 = k_out_LG3*DOC_LG3
DOC_LG4(t) = DOC_LG4(t - dt) + (deg_LG4 + DOC_db_LG4 + DOC_in_LG4 +
solub_LG4_i - e_LG4 - DOC_out_LG4) * dt
INIT DOC_LG4 = DOC_inflow_RBne
INFLOWS:
deg_LG4 = if (time<1986) then 0
else if (time<1993) then k*QmaxRB*exp(-k*(time-
1987))*km2_LG4*0.85/(1000*V_LG4)
else 0
DOC_db_LG4 = k_db_LG4*DOC_inflow_RBne
DOC_in_LG4 = k_in_LG4*DOC_LA1
solub_LG4_i = solub_LG4_s
OUTFLOWS:
e_LG4 = if (time<1986) then (km2_LG4/(V_LG4*1000))*(5.66+sl*DOC_LG4) else
(km2_LG4/(V_LG4*1000))*(ir+sr*DOC_LG4)
DOC_out_LG4 = k_out_LG4*DOC_LG4
DOC_RBc(t) = DOC_RBc(t - dt) + (deg_RB + DOC_in_RB + DOC_in_RBfrom_ne +
DOC_in_RB_from_sw + solub_RBc_i - DOC_out_Rb - e_RB) * dt
INIT DOC_RBc = DOC_inflow_RBne
INFLOWS:
deg_RB = if (time<1978) then 0
else if (time<1985) then k*QmaxRB*exp(-k*(time-
1979))*km2_RBc*0.85/(1000*V_RBc)
else 0
DOC_in_RB = k_in_RBc*DOC_LG3
DOC_in_RBfrom_ne = k_in_RB_from_ne*DOC_RBne
DOC_in_RB_from_sw = k_in_RB_from_sw*DOC_RBsw

```

```

        solub_RBc_i = solub_RBc_s
OUTFLOWS:
    DOC_out_Rb = k_out_RBc*DOC_RBc
    e_RB = if (time<1978) then (km2_RBc/(V_RBc*1000))*(5.66+sl*DOC_RBc) else
        (km2_RBc/(V_RBc*1000))*(ir+sr*DOC_RBc)
    DOC_RBne(t) = DOC_RBne(t - dt) + (DOC_in_RBne + deg_RBne + solub_RBne_i -
    DOC_out_RBne - e_RBne) * dt
    INIT DOC_RBne = DOC_inflow_RBne
INFLOWS:
    DOC_in_RBne = k_RBn*DOC_inflow_RBne
    deg_RBne = if (time<1978) then 0
    else if (time<1985) then k*QmaxRB*exp(-k*(time-
    1979))*km2_RBne*0.85/(1000*V_RBne)
    else 0
    solub_RBne_i = solub_RBne_s
OUTFLOWS:
    DOC_out_RBne = k_RBn*DOC_RBne
    e_RBne = if (time<1978) then (km2_RBne/(V_RBne*1000))*(5.66+sl*DOC_RBne)
    else (km2_RBne/(V_RBne*1000))*(ir+sr*DOC_RBne)
    DOC_RBsw(t) = DOC_RBsw(t - dt) + (DOC_in_sw + deg_RBsw + solub_RBsw_i -
    DOC_out_sw - e_RBsw) * dt
    INIT DOC_RBsw = DOC_inflow_RBsw
INFLOWS:
    DOC_in_sw = k_EOL_RBs*DOC_EOL+k_db_RBs*DOC_inflow_RBsw
    deg_RBsw = if (time<1978) then 0
    else if (time<1985) then k*QmaxRB*exp(-k*(time-
    1979))*km2_RBsw*0.85/(1000*V_RBsw)
    else 0
    solub_RBsw_i = solub_RBsw_s
OUTFLOWS:
    DOC_out_sw = k_out_RBsw*DOC_RBsw
    e_RBsw = if (time<1978) then
    (km2_RBsw/(V_RBsw*1000))*(5.66+sl*DOC_RBsw) else
    (km2_RBsw/(V_RBsw*1000))*(ir+sr*DOC_RBsw)
    DOC_inflow_N = if (minmax=0) then 6.28
    else 7.04
    DOC_inflow_RBne = if (minmax=0) then 6.28
    else 7.04
    DOC_inflow_RBsw = if (minmax=0) then 7.76
    else 10.66
eLG3_HQ = 76.82
e_Cania_hq = 30.11
e_EOL_HQ = 52.25
e_LA1_Soumis = 29.39
e_LA2_hq = 37.49
e_LG4_HQ = 53.01
e_RBc_Soumis = 34.66
e_RBne_Soumis = 25.30
e_RBsw_Soumis = 61.78
gC_per_m2_LA1 = 6532
gC_per_m2_RB = 2996

```

```

il = 5.66
ir = if (LA1_ny=1) and (minmax=1) then 13.66 else if (LA1_ny=1) and (minmax=0) then
13.99 else 16.58
k = 0.168
km2_cania = if (time<1983) then 0.15*4318 else 4318
km2_EOL = if (time<1979) then 0.15*947 else 947
km2_LA1 = if (time<1993) then 0.15*1288 else 1288
km2_LA2 = if (time<1996) then 0.15*240 else 240
km2_LG3 = if (time<1982) then 0.15*2536 else 2536
km2_LG4 = if (time<1986) then 0.15*707 else 707
km2_RBc = if (time<1978) then 0.15*1407.5 else 1407.5
km2_RBne = if (time<1978) then 0.15*928.95 else 928.95
km2_RBsw = if (time<1978) then 0.15*478.55 else 478.55
k_db_cania = if (time<1983) then 7.543 else 1.132
k_db_EOL = if (time<1979) then 9.27 else 1.39
k_db_LA1 = if (time<1993) then 3.217 else 0.483
k_db_LA2 = if (time<1996) then 6.056 else 0.908
k_db_LG3 = if (time<1982) then 1.828 else 0.274
k_db_LG4 = if (time<1986) then 6.104 else 0.916
k_db_RBs = if (time<1978) then 1.756 else 0.263
k_EOL_RBs = if (time<1979) then 0 else 2.507
k_EOL_sw = if (time<1979) then 0 else 1.2647
k_in_LA1 = if (time<1983) then 1.433 else if (time<1993) then 22.303 else 3.345
k_in_LA2 = if (time<1983) then 0 else if (time<1996) then 88.210 else 13.231
k_in_LG3 = if (time<1982) then 2.589 else if (time<1983) then 0.388 else 0.794
k_in_LG4 = if (time<1983) then 1.852 else if (time<1986) then 10.162 else 1.524
k_in_RBc = if (time<1978) then 8.591 else if (time<1983) then 1.289 else 2.078
k_in_RB_from_ne = if (time<1978) then 2.591 else 0.389
k_in_RB_from_sw = if (time<1978) then 0.597 else if (time<1979) then 0.090 else 0.942
k_out_cania = if (time<1983) then 0 else 0.453
k_out_cania_ungava = if (time<1983) then 7.543 else 0.679
k_out_EOL = if (time<1979) then 9.27 else 0.12647
k_out_LA1 = if (time<1983) then 4.650 else if (time<1993) then 25.520 else 3.828
k_out_LA2 = if (time<1983) then 6.056 else if (time<1996) then 94.265 else 14.140
k_out_LG3 = if (time<1982) then 4.417 else if (time<1983) then 0.663 else 1.068
k_out_LG4 = if (time<1983) then 7.955 else if (time<1986) then 16.266 else 2.44
k_out_RBc = if (time<1978) then 11.780 else if (time<1979) then 2.619 else if (time<1983)
then 2.619 else 3.408
k_out_RBsw = if (time<1978) then 1.756 else if (time<1979) then 0.263 else 2.770
k_RBn = if (time<1978) then 3.926 else 0.589
LA1_ny = 0
minmax = 0
QmaxRB = 667.36
Qmax_LA1 = 1421
RBne = if (minmax=0) then 4.14
else 5.69
RB_time = time-1977
sl = if (minmax=1) then 2.22 else 3.04
sr = if (LA1_ny=1) and (minmax=1) then 5.93 else if (LA1_ny=1) and (minmax=0) then 7.82
else if (LA1_ny=0) and (minmax=1) then 5.81 else 7.98
V_cania = if (time<1983) then 0.15*53.790 else 53.790

```

```

V_EOL = if (time<1979) then 0.15*20.8 else 20.8
V_LA1 = if (time<1993) then 0.15*7.777 else 7.777
V_LA2 = if (time<1996) then 0.15*1.840 else 1.840
V_LG3 = if (time<1982) then 0.15*60.02 else 60.02
V_LG4 = if (time<1986) then 0.15*19.53 else 19.53
V_RBc = if (time<1978) then 0.15*30.858 else 30.858
V_RBne = if (time<1978) then 0.15*20.366 else 20.366
V_RBsw = if (time<1978) then 0.15*10.492 else 10.492

```

Sector POC

```

POC_cania(t) = POC_cania(t - dt) + (POC_db_cania - POC_out_cania -
POC_out_cania_ungava - sed_cania) * dt
INIT POC_cania = POC_inflow_N
INFLOWS:
    POC_db_cania = k_db_cania_2*POC_inflow_N
OUTFLOWS:
    POC_out_cania = k_out_cania_2*POC_cania
    POC_out_cania_ungava = k_out_cania_ungava_2*POC_cania
    sed_cania =
    1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_cania_2*fraction_terr/(V_cania_2)
POC_EOL(t) = POC_EOL(t - dt) + (POC_db_EOL - POC_out_EOL - sed_EOL -
POC_EOL_sw) * dt
INIT POC_EOL = POC_inflow_RBsw
INFLOWS:
    POC_db_EOL = k_db_EOL_2*POC_inflow_RBsw
OUTFLOWS:
    POC_out_EOL = k_out_EOL_2*POC_EOL
    sed_EOL =
    1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_EOL_2*fraction_terr/(V_EOL_2)
    POC_EOL_sw = k_EOL_sw_2*POC_EOL
POC_LA1(t) = POC_LA1(t - dt) + (POC_in_LA1 + POC_db_LA1 - POC_out_LA1 -
sed_LA1) * dt
INIT POC_LA1 = POC_inflow_N
INFLOWS:
    POC_in_LA1 = k_in_LA1_2*POC_LA2
    POC_db_LA1 = k_db_LA1_2*POC_inflow_N
OUTFLOWS:
    POC_out_LA1 = k_out_LA1_2*POC_LA1
    sed_LA1 =
    1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_LA1_2*fraction_terr/(V_LA1_2)
POC_LA2(t) = POC_LA2(t - dt) + (POC_db_LA2 + POC_in_LA2 - POC_out_LA2 -
sed_LA2) * dt
INIT POC_LA2 = POC_inflow_N
INFLOWS:
    POC_db_LA2 = k_db_LA2_2*POC_inflow_N
    POC_in_LA2 = k_in_LA2_2*POC_cania
OUTFLOWS:
    POC_out_LA2 = k_out_LA2_2*POC_LA2
    sed_LA2 =
    1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_LA2_2*fraction_terr/(V_LA2_2)

```



```

POC_LG3(t) = POC_LG3(t - dt) + (POC_db_LG3 + POC_in_LG3 - POC_out_LG3 -
sed_LG3) * dt
INIT POC_LG3 = POC_inflow_RBne
INFLOWS:
    POC_db_LG3 = k_db_LG3_2*POC_inflow_RBne
    POC_in_LG3 = k_in_LG3_2*POC_LG4
OUTFLOWS:
    POC_out_LG3 = k_out_LG3_2*POC_LG3
    sed_LG3 =
        1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_LG3_2*fraction_terr/(V_LG3_2)
POC_LG4(t) = POC_LG4(t - dt) + (POC_db_LG4 + POC_in_LG4 - POC_out_LG4 -
sed_LG4) * dt
INIT POC_LG4 = POC_inflow_RBne
INFLOWS:
    POC_db_LG4 = k_db_LG4_2*POC_inflow_RBne
    POC_in_LG4 = k_in_LG4_2*POC_LA1
OUTFLOWS:
    POC_out_LG4 = k_out_LG4_2*POC_LG4
    sed_LG4 =
        1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_LG4_2*fraction_terr/(V_LG4_2)
POC_RBne(t) = POC_RBne(t - dt) + (POC_db_RBne - POC_out_RBne - sed_RBne) * dt
INIT POC_RBne = POC_inflow_RBne
INFLOWS:
    POC_db_RBne = k_RBn_2*POC_inflow_RBne
OUTFLOWS:
    POC_out_RBne = k_RBn_2*POC_RBne
    sed_RBne =
        1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_RBne_2*fraction_terr/(V_RBne_2)
POC_RB_c(t) = POC_RB_c(t - dt) + (POC_in_RB + POC_in_RBfromne +
POC_in_RB_from_sw - POC_out_Rb - sedRBc) * dt
INIT POC_RB_c = POC_inflow_RBne
INFLOWS:
    POC_in_RB = k_in_RBc_2*POC_LG3
    POC_in_RBfromne = k_in_RB_from_ne_2*POC_RBne
    POC_in_RB_from_sw = k_in_RB_from_sw_2*POC_RB_sw
OUTFLOWS:
    POC_out_Rb = k_out_RBc_2*POC_RB_c
    sedRBc =
        1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_RBc_2*fraction_terr/(V_RBc_2)
POC_RB_sw(t) = POC_RB_sw(t - dt) + (POC_in_sw + POC_db_RBsw - POC_out_sw -
sed_RBsw) * dt
INIT POC_RB_sw = POC_inflow_RBsw
INFLOWS:
    POC_in_sw = k_EOL_RBs_2*POC_EOL
    POC_db_RBsw = k_db_RBs_2*POC_inflow_RBsw
OUTFLOWS:
    POC_out_sw = k_out_RB_sw_2*POC_RB_sw
    sed_RBsw =
        1000*cm_per_a*density*fraction_Corg*km2_RBsw_2*fraction_terr/(V_RBsw_2)
cm_per_a = 0.001
density = 1

```

```

fraction_Corg = 0.015
fraction_terr = .23
gC_per_m2_LA1_2 = 6532
gC_per_m2_RB_2 = 2996
km2_cania_2 = if (time<1983) then 0.15*4318 else 4318
km2_EOL_2 = if (time<1979) then 0.15*947 else 947
km2_LA1_2 = if (time<1993) then 0.15*1288 else 1288
km2_LA2_2 = if (time<1996) then 0.15*240 else 240
km2_LG3_2 = if (time<1982) then 0.15*2536 else 2536
km2_LG4_2 = if (time<1986) then 0.15*707 else 707
km2_RBc_2 = if (time<1978) then 0.15*1407.5 else 1407.5
km2_RBne_2 = if (time<1978) then 0.15*928.95 else 928.95
km2_RBsw_2 = if (time<1978) then 0.15*478.55 else 478.55
k_db_cania_2 = if (time<1983) then 7.543 else 1.132
k_db_EOL_2 = if (time<1979) then 9.27 else 1.39
k_db_LA1_2 = if (time<1993) then 3.217 else 0.483
k_db_LA2_2 = if (time<1996) then 6.056 else 0.908
k_db_LG3_2 = if (time<1982) then 1.828 else 0.274
k_db_LG4_2 = if (time<1986) then 6.104 else 0.916
k_db_RBs_2 = if (time<1978) then 1.756 else 0.263
k_EOL_RBs_2 = if (time<1979) then 0 else 2.507
k_EOL_sw_2 = if (time<1979) then 0 else 1.2647
k_in_LA1_2 = if (time<1983) then 1.433 else if (time<1993) then 22.303 else 3.345
k_in_LA2_2 = if (time<1983) then 0 else if (time<1996) then 88.210 else 13.231
k_in_LG3_2 = if (time<1982) then 2.589 else if (time<1983) then 0.388 else 0.794
k_in_LG4_2 = if (time<1983) then 1.852 else if (time<1986) then 10.162 else 1.524
k_in_RBc_2 = if (time<1978) then 8.591 else if (time<1983) then 1.289 else 2.078
k_in_RB_from_ne_2 = if (time<1978) then 2.591 else 0.389
k_in_RB_from_sw_2 = if (time<1978) then 0.597 else if (time<1979) then 0.090 else 0.942
k_out_cania_2 = if (time<1983) then 0 else 0.453
k_out_cania_ungava_2 = if (time<1983) then 7.543 else 0.679
k_out_EOL_2 = if (time<1979) then 9.27 else 0.12647
k_out_LA1_2 = if (time<1983) then 4.650 else if (time<1993) then 25.520 else 3.828
k_out_LA2_2 = if (time<1983) then 6.056 else if (time<1996) then 94.265 else 14.140
k_out_LG3_2 = if (time<1982) then 4.417 else if (time<1983) then 0.663 else 1.068
k_out_LG4_2 = if (time<1983) then 7.955 else if (time<1986) then 16.266 else 2.44
k_out_RBc_2 = if (time<1978) then 11.780 else if (time<1979) then 2.619 else if
(time<1983) then 2.619 else 3.408
k_out_RB_sw_2 = if (time<1978) then 1.756 else if (time<1979) then 0.263 else 2.770
k_RBn_2 = if (time<1978) then 3.926 else 0.589
POC_inflow_N = if (minmax=0) then 0.22
else 0.57
POC_inflow_RBne = if (minmax=0) then 0.22
else 0.57
POC_inflow_RBne2 = if (minmax=0) then 0.12
else 0.31
POC_inflow_RBsw = if (minmax=0) then 0.25
else 0.67
RB_time_2 = time-1977
V_cania_2 = if (time<1983) then 0.15*53.790 else 53.790
V_EOL_2 = if (time<1979) then 0.15*20.8 else 20.8

```

```

V_LA1_2 = if (time<1993) then 0.15*7.777 else 7.777
V_LA2_2 = if (time<1996) then 0.15*1.840 else 1.840
V_LG3_2 = if (time<1982) then 0.15*60.02 else 60.02
V_LG4_2 = if (time<1986) then 0.15*19.53 else 19.53
V_RBc_2 = if (time<1978) then 0.15*30.858 else 30.858
V_RBne_2 = if (time<1978) then 0.15*20.366 else 20.366
V_RBsw_2 = if (time<1978) then 0.15*10.492 else 10.492

```

Sector soils

```

soilOC_cania[soilC](t) = soilOC_cania[soilC](t - dt) + (eros_cania[soilC] -
soilOC_out_cania[soilC] - soilOC_out_cania_ungava[soilC] - solub_cania[soilC]) * dt
INIT soilOC_cania[soilC] = 0

```

INFLOWS:

```

eros_cania[cania] = if (time<1983) then 0
else if (time<1985) then Qmax_er_LA1*km2_cania_3*0.85/(V_cania_3*1000)
else 0
eros_cania[LA2] = 0*Qmax_er_LA1*km2_cania_3*V_cania_3
eros_cania[LA1] = 0*Qmax_er_LA1*km2_cania_3*V_cania_3
eros_cania[LG4] = 0*Qmax_er_LA1*km2_cania_3*V_cania_3
eros_cania[LG3] = 0*Qmax_er_LA1*km2_cania_3*V_cania_3
eros_cania[EOL] = 0*Qmax_er_LA1*km2_cania_3*V_cania_3
eros_cania[RBn] = 0*Qmax_er_LA1*km2_cania_3*V_cania_3
eros_cania[RBS] = 0*Qmax_er_LA1*km2_cania_3*V_cania_3
eros_cania[RBC] = 0*Qmax_er_LA1*km2_cania_3*V_cania_3

```

OUTFLOWS:

```

soilOC_out_cania[soilC] = k_out_cania_3*soilOC_cania[soilC]
soilOC_out_cania_ungava[soilC] = k_out_cania_ungava_3*soilOC_cania[soilC]
solub_cania[soilC] = k_3*0.2175*soilOC_cania[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))

```

```

soilOC_EOL[soilC](t) = soilOC_EOL[soilC](t - dt) + (eros_EOL[soilC] -
soilOC_out_EOL[soilC] - solub_EOL[soilC] - soil_OC_EOL_sw[soilC]) * dt
INIT soilOC_EOL[soilC] = 0

```

INFLOWS:

```

eros_EOL[cania] = 0*er_RB*km2_EOL_3*V_EOL_3
eros_EOL[LA2] = 0*er_RB*km2_EOL_3*V_EOL_3
eros_EOL[LA1] = 0*er_RB*km2_EOL_3*V_EOL_3
eros_EOL[LG4] = 0*er_RB*km2_EOL_3*V_EOL_3
eros_EOL[LG3] = 0*er_RB*km2_EOL_3*V_EOL_3
eros_EOL[EOL] = if (time<1979) then 0
else if (time<1981) then er_RB*km2_EOL_3*0.85/(V_EOL_3*1000)
else 0
eros_EOL[RBn] = 0*er_RB*km2_EOL_3*V_EOL_3
eros_EOL[RBS] = 0*er_RB*km2_EOL_3*V_EOL_3
eros_EOL[RBC] = 0*er_RB*km2_EOL_3*V_EOL_3

```

OUTFLOWS:

```

soilOC_out_EOL[soilC] = k_out_EOL_3*soilOC_EOL[soilC]
solub_EOL[soilC] = k_3*0.2228*soilOC_EOL[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))

```

```

soil_OC_EOL_sw[soilC] = k_EOL_sw_3*soilOC_EOL[soilC]
soilOC_LA1[soilC](t) = soilOC_LA1[soilC](t - dt) + (soilOC_in_LA1[soilC] +
eros_LA1[soilC] - soilOC_out_LA1[soilC] - solub_LA1[soilC]) * dt

```

INIT soilOC_LA1[soilC] = 0

INFLOWS:

```

soilOC_in_LA1[soilC] = k_in_LA1_3*soilOC_LA2[soilC]
eros_LA1[cania] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*V_LA1_3
eros_LA1[LA2] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*V_LA1_3
eros_LA1[LA1] = if (time<1993) then 0
else if (time<1995) then Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*0.85/(V_LA1_3*1000)
else 0
eros_LA1[LG4] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*V_LA1_3
eros_LA1[LG3] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*V_LA1_3
eros_LA1[EOL] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*V_LA1_3
eros_LA1[RBn] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*V_LA1_3
eros_LA1[RBS] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*V_LA1_3
eros_LA1[RBC] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA1_3*V_LA1_3

```

OUTFLOWS:

```

soilOC_out_LA1[soilC] = k_out_LA1_3*soilOC_LA1[soilC]
solub_LA1[soilC] = k_3*0.2175*soilOC_LA1[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))

```

```

soilOC_LA2[soilC](t) = soilOC_LA2[soilC](t - dt) + (eros_LA2[soilC] +
soilOC_in_LA2[soilC] - soilOC_out_LA2[soilC] - solub_LA2[soilC]) * dt

```

INIT soilOC_LA2[soilC] = 0

INFLOWS:

```

eros_LA2[cania] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*V_LA2_3
eros_LA2[LA2] = if (time<1996) then 0
else if (time<1998) then Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*0.85/(V_LA2_3*1000)
else 0
eros_LA2[LA1] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*V_LA2_3
eros_LA2[LG4] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*V_LA2_3
eros_LA2[LG3] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*V_LA2_3
eros_LA2[EOL] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*V_LA2_3
eros_LA2[RBn] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*V_LA2_3
eros_LA2[RBS] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*V_LA2_3
eros_LA2[RBC] = 0*Qmax_er_LA1*km2_LA2_3*V_LA2_3
soilOC_in_LA2[soilC] = k_in_LA2_3*soilOC_cania[soilC]

```

OUTFLOWS:

```

soilOC_out_LA2[soilC] = k_out_LA2_3*soilOC_LA2[soilC]
solub_LA2[soilC] = k_3*0.2175*soilOC_LA2[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))

```

```

soilOC_LG3[soilC](t) = soilOC_LG3[soilC](t - dt) + (eros_LG3[soilC] +
soilOC_in_LG3[soilC] - soilOC_out_LG3[soilC] - solub_LG3[soilC]) * dt

```

INIT soilOC_LG3[soilC] = 0

INFLOWS:

```

eros_LG3[cania] = 0*er_RB*km2_LG3_3*V_LG3_3
eros_LG3[LA2] = 0*er_RB*km2_LG3_3*V_LG3_3
eros_LG3[LA1] = 0*er_RB*km2_LG3_3*V_LG3_3
eros_LG3[LG4] = 0*er_RB*km2_LG3_3*V_LG3_3
eros_LG3[LG3] = if (time<1982) then 0
else if (time<1984) then er_RB*km2_LG3_3*0.85/(V_LG3_3*1000)
else 0
eros_LG3[EOL] = 0*er_RB*km2_LG3_3*V_LG3_3
eros_LG3[RBn] = 0*er_RB*km2_LG3_3*V_LG3_3

```

```

eros_LG3[RBs] = 0*er_RB*km2_LG3_3*V_LG3_3
eros_LG3[RBc] = 0*er_RB*km2_LG3_3*V_LG3_3
soilOC_in_LG3[soilC] = k_in_LG3_3*soilOC_LG4[soilC]
OUTFLOWS:
soilOC_out_LG3[soilC] = k_out_LG3_3*soilOC_LG3[soilC]
solub_LG3[soilC] = k_3*0.2228*soilOC_LG3[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))
soilOC_LG4[soilC](t) = soilOC_LG4[soilC](t - dt) + (eros_LG4[soilC] +
soilOC_in_LG4[soilC] - soilOC_out_LG4[soilC] - solub_LG4[soilC]) * dt
INIT soilOC_LG4[soilC] = 0
INFLOWS:
eros_LG4[cania] = 0*er_RB*km2_LG4_3*V_LG4_3
eros_LG4[LA2] = 0*er_RB*km2_LG4_3*V_LG4_3
eros_LG4[LA1] = 0*er_RB*km2_LG4_3*V_LG4_3
eros_LG4[LG4] = if (time<1986) then 0
else if (time<1988) then er_RB*km2_LG4_3*0.85/(V_LG4_3*1000)
else 0
eros_LG4[LG3] = 0*er_RB*km2_LG4_3*V_LG4_3
eros_LG4[EOL] = 0*er_RB*km2_LG4_3*V_LG4_3
eros_LG4[RBn] = 0*er_RB*km2_LG4_3*V_LG4_3
eros_LG4[RBs] = 0*er_RB*km2_LG4_3*V_LG4_3
eros_LG4[RBc] = 0*er_RB*km2_LG4_3*V_LG4_3
soilOC_in_LG4[soilC] = k_in_LG4_3*soilOC_LA1[soilC]
OUTFLOWS:
soilOC_out_LG4[soilC] = k_out_LG4_3*soilOC_LG4[soilC]
solub_LG4[soilC] = k_3*0.2228*soilOC_LG4[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))
soilOC_RBc[soilC](t) = soilOC_RBc[soilC](t - dt) + (eros_RBc[soilC] +
soilOC_in_RB[soilC] + soilOC_in_from_ne[soilC] + soilOC_in_RB_from_sw[soilC] -
soilOC_out_RB[soilC] - solub_RBc[soilC]) * dt
INIT soilOC_RBc[soilC] = 0
INFLOWS:
eros_RBc[cania] = 0*er_RB*km2_RBc_3*V_RBc_3
eros_RBc[LA2] = 0*er_RB*km2_RBc_3*V_RBc_3
eros_RBc[LA1] = 0*er_RB*km2_RBc_3*V_RBc_3
eros_RBc[LG4] = 0*er_RB*km2_RBc_3*V_RBc_3
eros_RBc[LG3] = 0*er_RB*km2_RBc_3*V_RBc_3
eros_RBc[EOL] = 0*er_RB*km2_RBc_3*V_RBc_3
eros_RBc[RBn] = 0*er_RB*km2_RBc_3*V_RBc_3
eros_RBc[RBs] = 0*er_RB*km2_RBc_3*V_RBc_3
eros_RBc[RBc] = if (time<1978) then 0
else if (time<1980) then er_RB*km2_RBc_3*0.85/(V_RBc_3*1000)
else 0
soilOC_in_RB[soilC] = k_in_RBc_3*soilOC_LG3[soilC]
soilOC_in_from_ne[soilC] = k_in_RB_from_ne_3*soilOC_RBne[soilC]
soilOC_in_RB_from_sw[soilC] = k_in_RB_from_sw_3*soilOC_RBsw[soilC]
OUTFLOWS:
soilOC_out_RB[soilC] = k_out_RBc_3*soilOC_RBc[soilC]
solub_RBc[soilC] = k_3*0.2228*soilOC_RBc[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))

```

```
soilOC_RBne[soilC](t) = soilOC_RBne[soilC](t - dt) + (eros_RBne[soilC] -
soilOC_out_RBne[soilC] - solub_RBne[soilC]) * dt
```

```
INIT soilOC_RBne[soilC] = 0
```

```
INFLOWS:
```

```
eros_RBne[cania] = 0*er_RB*km2_RBne_3*V_RBne_3
eros_RBne[LA2] = 0*er_RB*km2_RBne_3*V_RBne_3
eros_RBne[LA1] = 0*er_RB*km2_RBne_3*V_RBne_3
eros_RBne[LG4] = 0*er_RB*km2_RBne_3*V_RBne_3
eros_RBne[LG3] = 0*er_RB*km2_RBne_3*V_RBne_3
eros_RBne[EOL] = 0*er_RB*km2_RBne_3*V_RBne_3
eros_RBne[RBn] = if (time<1978) then 0
else if (time<1980) then er_RB*km2_RBne_3*0.85/(V_RBne_3*1000)
else 0
eros_RBne[RBs] = 0*er_RB*km2_RBne_3*V_RBne_3
eros_RBne[RBc] = 0*er_RB*km2_RBne_3*V_RBne_3
```

```
OUTFLOWS:
```

```
soilOC_out_RBne[soilC] = k_RBn_3*soilOC_RBne[soilC]
solub_RBne[soilC] = k_3*0.2228*soilOC_RBne[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))
```

```
soilOC_RBsw[soilC](t) = soilOC_RBsw[soilC](t - dt) + (eros_RBsw[soilC] +
soilOC_in_RBsw[soilC] - soilOC_out_sw[soilC] - solub_RBsw[soilC]) * dt
```

```
INIT soilOC_RBsw[soilC] = 0
```

```
INFLOWS:
```

```
eros_RBsw[cania] = 0*er_RB*km2_RBsw_3*V_RBsw_3
eros_RBsw[LA2] = 0*er_RB*km2_RBsw_3*V_RBsw_3
eros_RBsw[LA1] = 0*er_RB*km2_RBsw_3*V_RBsw_3
eros_RBsw[LG4] = 0*er_RB*km2_RBsw_3*V_RBsw_3
eros_RBsw[LG3] = 0*er_RB*km2_RBsw_3*V_RBsw_3
eros_RBsw[EOL] = 0*er_RB*km2_RBsw_3*V_RBsw_3
eros_RBsw[RBn] = 0*er_RB*km2_RBsw_3*V_RBsw_3
eros_RBsw[RBs] = if (time<1978) then 0
else if (time<1980) then er_RB*km2_RBsw_3*0.85/(V_RBsw_3*1000)
else 0
eros_RBsw[RBc] = 0*er_RB*km2_RBsw_3*V_RBsw_3
soilOC_in_RBsw[soilC] = k_EOL_RB*soilOC_EOL[soilC]
```

```
OUTFLOWS:
```

```
soilOC_out_sw[soilC] = k_out_RB_sw_3*soilOC_RBsw[soilC]
solub_RBsw[soilC] = k_3*0.2228*soilOC_RBsw[soilC]/(2*exp((k_3*TIME-
since_time[soilC])))
```

```
eros_cania_sum = ARRAYSUM(eros_cania[*])
```

```
eros_EOL_sum = ARRAYSUM(eros_EOL[*])
```

```
eros_LA1_sum = ARRAYSUM(eros_LA1[*])
```

```
eros_LA2_sum = ARRAYSUM(eros_LA2[*])
```

```
eros_LG3_sum = ARRAYSUM(eros_LG3[*])
```

```
eros_LG4_sum = ARRAYSUM(eros_LG4[*])
```

```
eros_RBc_sum = ARRAYSUM(eros_RBc[*])
```

```
eros_RBne_sum = ARRAYSUM(eros_RBne[*])
```

```
eros_RBsw_sum = ARRAYSUM(eros_RBsw[*])
```

```
er_RB = 1960.88
```

```
fLA1_eros = eros_LA1_sum*V_LA1_3*1000/km2_LA1_3
```

```
fLA1_solub = solub_LA1_s*V_LA1_3*1000/km2_LA1_3
```

```

gC_per_m2_LA1_3 = 6532
gC_per_m2_RB_3 = 2996
km2_cania_3 = if (time<1983) then 0.15*4318 else 4318
km2_EOL_3 = if (time<1979) then 0.15*947 else 947
km2_LA1_3 = if (time<1993) then 0.15*1288 else 1288
km2_LA2_3 = if (time<1996) then 0.15*240 else 240
km2_LG3_3 = if (time<1982) then 0.15*2536 else 2536
km2_LG4_3 = if (time<1986) then 0.15*707 else 707
km2_RBc_3 = if (time<1978) then 0.15*1407.5 else 1407.5
km2_RBne_3 = if (time<1978) then 0.15*928.95 else 928.95
km2_RBsw_3 = if (time<1978) then 0.15*478.55 else 478.55
k_2 = 0.168
k_3 = 1/2
k_EOL_sw_3 = if (time<1979) then 0 else 1.2647
k_in_LA1_3 = if (time<1983) then 1.433 else if (time<1993) then 22.303 else 3.345
k_in_LA2_3 = if (time<1983) then 0 else if (time<1996) then 88.210 else 13.231
k_in_LG3_3 = if (time<1982) then 2.589 else if (time<1983) then 0.388 else 0.794
k_in_LG4_3 = if (time<1983) then 1.852 else if (time<1986) then 10.162 else 1.524
k_in_RBc_3 = if (time<1978) then 8.591 else if (time<1983) then 1.289 else 2.078
k_in_RB_from_ne_3 = if (time<1978) then 2.591 else 0.389
k_in_RB_from_sw_3 = if (time<1978) then 0.597 else if (time<1979) then 0.090 else 0.942
k_out_cania_3 = if (time<1983) then 0 else 0.453
k_out_cania_ungava_3 = if (time<1983) then 7.543 else 0.679
k_out_EOL_3 = if (time<1979) then 9.27 else 0.12647
k_out_LA1_3 = if (time<1983) then 4.650 else if (time<1993) then 25.520 else 3.828
k_out_LA2_3 = if (time<1983) then 6.056 else if (time<1996) then 94.265 else 14.140
k_out_LG3_3 = if (time<1982) then 4.417 else if (time<1983) then 0.663 else 1.068
k_out_LG4_3 = if (time<1983) then 7.955 else if (time<1986) then 16.266 else 2.44
k_out_RBc_3 = if (time<1978) then 11.780 else if (time<1979) then 2.619 else if
(time<1983) then 2.619 else 3.408
k_out_RB_sw_3 = if (time<1978) then 1.756 else if (time<1979) then 0.263 else 2.770
k_RBn_3 = if (time<1978) then 3.926 else 0.589
Qmax_er_LA1 = 2083
since_time[cania] = 1983
since_time[LA2] = 1996
since_time[LA1] = 1993
since_time[LG4] = 1986
since_time[LG3] = 1982
since_time[EOL] = 1979
since_time[RBN] = 1978
since_time[RBS] = 1978
since_time[RBC] = 1978
soil_OC_out_sum = ARRAYSUM(soilOC_out_RB[*])
solub_cania_s = ARRAYSUM(solub_cania[*])
solub_EOL_s = ARRAYSUM(solub_EOL[*])
solub_LA1_s = ARRAYSUM(solub_LA1[*])
solub_LA2_s = ARRAYSUM(solub_LA2[*])
solub_LG3_s = ARRAYSUM(solub_LG3[*])
solub_LG4_s = ARRAYSUM(solub_LG4[*])
solub_RBc_s = ARRAYSUM(solub_RBc[*])
solub_RBne_s = ARRAYSUM(solub_RBne[*])

```

```

solub_RBsw_s = ARRAYSUM(solub_RBsw[*])
V_cania_3 = if (time<1983) then 0.15*53.790 else 53.790
V_EOL_3 = if (time<1979) then 0.15*20.8 else 20.8
V_LA1_3 = if (time<1993) then 0.15*7.777 else 7.777
V_LA2_3 = if (time<1996) then 0.15*1.840 else 1.840
V_LG3_3 = if (time<1982) then 0.15*60.02 else 60.02
V_LG4_3 = if (time<1986) then 0.15*19.53 else 19.53
V_RBc_3 = if (time<1978) then 0.15*30.858 else 30.858
V_RBne_3 = if (time<1978) then 0.15*20.366 else 20.366
V_RBsw_3 = if (time<1978) then 0.15*10.492 else 10.492

```

Figure A.4: Code source du modèle Stella utilisé dans le chapitre 4.